

**Untersuchungen im System PbO/O_2
mit einer neuartigen
Apparatur zur
Hochdruckthermogravimetrie**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Hans Georg Deckert
aus Neviges

Bochum 1980



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Untersuchungen im System PbO/O_2
mit einer neuartigen
Apparatur zur
Hochdruckthermogravimetrie**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Hans Georg Deckert
aus Neviges

Bochum 1980



Tag der mündlichen Prüfung: 22. Oktober 1980

Vorsitzender: Prof. Dr. W. Kutzelnigg

Referent: Prof. Dr. H. Sabrowsky

Korreferent: Prof. Dr. H. Specker

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
Juli 1977 bis September 1980 im Institut für
Anorganische Chemie I an der Ruhr-Universität
Bochum angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Horst Sabrowsky,
danke ich herzlich für das Thema und die stets
wohlwollende Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. Hermann Specker danke ich
für die großzügige Bereitstellung von Instituts-
mitteln.

I. Einleitung und Problemstellung	10
II. Entwicklung und Aufbau einer Anlage (HPTG) für thermogravimetrische Untersuchungen unter erhöhten Gas - Drücken	16
1) Einleitung	16
2) Beschreibung der magnetischen Schwebewaage	26
3) Beschreibung des Wägeautoklaven	28
4) Apparative Entwicklungen und Verbesserungen	31
a) Erweiterung des Temperaturbereichs	31
b) Erweiterung des Druckbereichs	32
α) Einbau des Korundfensters	32
β) Test der Anlage	35
γ) Einbau des Saphirfensters	37
δ) Neukonzeption des Probenraums	38
c) Sicherheitsvorrichtungen im Druckbereich der HPTG - Anlage	41
5) Arbeitsweise des Drucksystems	43
6) Arbeitsweise der Temperaturregelung	46
III. Beschreibung der DTA - Apparatur	50
IV. Aufbau einer Magnetwaage nach der Faraday-Methode	54
1) Einleitung	54

	Seite
2) Beschreibung der Magnetwaage	55
3) Eichung der Magnetwaage	60
V. Untersuchungen an PbO unter Sauerstoff mittels der HPTG	70
1) Darstellung und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen	70
a) Darstellung von $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ und rönt- genographische Charakterisierung	70
b) Darstellung von $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ mit rönt- genographischer Charakterisierung	73
2) Differentialthermoanalytische Unter- suchungen	76
a) Untersuchungen an $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$	76
b) Untersuchungen an $\text{PbO}_{\text{orth.}}$	76
3) HPTG - Untersuchungen an $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ unter Sauerstoffdruck	78
4) Röntgenographische Charakterisierung von PbO_x	86
5) Bestimmung der Reaktionsdaten bei der Oxidation von $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck	94
a) Oxidation von $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ in der HPTG bei Sauerstoffdrücken von 5 bis 200 bar	94

	Seite
b) Auswertung	105
VI. HPTG - Untersuchungen an $\alpha\text{-PbO}_x$	112
1) Zersetzung von $\alpha\text{-PbO}_x$ bei Sauerstoff- drücken von 1 bar bis 100 bar	112
2) Thermodynamische Auswertung	127
VII. HPTG - Untersuchungen an $\text{PbO}_{\text{orth.}}$	133
1) Einleitung	133
2) Oxidation von $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ (p.a., Merck, Darmstadt)	134
3) Oxidation von unabhängig voneinander dar- gestellten $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ - Proben	136
4) Zusammenfassung der Untersuchungser- gebnisse an $\text{PbO}_{\text{orth.}}$	137
VIII. DTA - Untersuchungen	139
IX. Röntgenographische Untersuchungen	147
X. Magnetische Untersuchungen	150
1) Einleitung	150
2) Untersuchungen der Bleioxide	151
a) $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$	151
b) $\text{PbO}_{\text{orth.}}$	152
c) $\beta\text{-PbO}_{2-x}$	153
d) $\beta\text{-PbO}_x$	161
e) $\alpha\text{-PbO}_x$	162

	Seite
f) $\delta\text{-PbO}_x$	164
g) Pb_3O_4	165
XI. Elektronenresonanzspektroskopie	167
1) Einleitung	167
2) ESR-Untersuchungen an $\beta\text{-PbO}_x$	168
3) ESR-Untersuchungen an $\beta\text{-PbO}_{2-x}$	172
4) ESR-Untersuchungen an $\alpha\text{-PbO}_x$	173
5) ESR-Untersuchungen an $\delta\text{-PbO}_x$	173
XII. Diskussion der magnetischen Untersuchungen sowie der ESR - Messungen	174
XIII. Infrarotspektroskopische Untersuchungen	177
1) Einleitung	177
2) IR-Untersuchungen an $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$	179
3) IR-Untersuchungen an $\text{PbO}_{\text{orth.}}$	181
4) IR-Untersuchungen an Pb_3O_4	182
5) IR-Untersuchungen an $\beta\text{-PbO}_{2-x}$	183
6) IR-Untersuchungen an $\alpha\text{-PbO}_x$	184
7) IR-Untersuchungen an $\beta\text{-PbO}_x$	185
8) IR-Untersuchungen an $\delta\text{-PbO}_x$	186
XIV. Zusammenfassung und Diskussion	187
XV. Literaturverzeichnis	199

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die thermogravimetrische Technik hat sich im 19. Jahrhundert aus der Methode des stufenweisen Erhitzens und Wägens entwickelt, wobei die Probe erhitzt und nach möglichst schnellem Abkühlen gewogen wurde [1]. Eine erste kontinuierlich arbeitende Thermowaage wurde 1915 von HONDA [2] beschrieben. Daraufhin fand in den folgenden Jahren eine stürmische Entwicklung auf diesem Gebiet statt, die inzwischen im wesentlichen als abgeschlossen angesehen werden kann.

Will man das Anwendungsgebiet der Thermogravimetrie (TG) jedoch erweitern, indem man auch in komprimierten Gasen über Gewichtsänderungen Aussagen erhalten möchte, so stößt man auch heute noch auf große Schwierigkeiten. Besondere Probleme ergeben sich, wenn bei den Untersuchungen an Stelle von inertgasähnlichen Reaktionspartnern aggressive Gase im Spiel sind. Zur Belastung der Waage durch Druck kommt dann zusätzlich die durch Korrosion hinzu.

Zwar gibt es inzwischen zahlreiche, in Kapitel II besprochene Versuchsanordnungen, die gravimetrische Messungen unter Druck erlauben, diese Apparaturen eignen sich jedoch fast ausschließlich nur für Adsorptions-

messungen in inerten Gasen.

Eine ganz neue Lösung bot sich mit der von GAST [3] entwickelten und von der Firma Sartorius vertriebenen magnetischen Schwebewaage [4] an, bei der die zwischen Waagebalken und Probenhalter übliche mechanische Verbindung durch eine magnetische Aufhängung ersetzt ist. Dieses Prinzip ist bislang nur für thermogravimetrische Messungen in reaktiven Gasen unter Normaldruck bzw. für Untersuchungen unter Vakuum konzipiert worden. Durch die Kombination der Schwebewaage mit einem Autoklaven konnte 1977 erstmalig ein auch für aggressive Gase geeignetes gravimetrisches Hochdrucksystem (HPTG) in Betrieb genommen werden [5]. Der maximale Arbeitsdruck betrug bei dieser Apparatur, unabhängig vom verwendeten Medium, 100 bar. Als Ofentemperatur waren unter diesen Bedingungen 700 K zulässig.

Hauptziel dieser Arbeit war es nun, diese im Grundkonzept vorhandene, noch umständlich zu handhabende Apparatur zu einer weitgehend automatisch arbeitenden, auch für Routinemessungen einsetzbaren Anlage zu entwickeln. Insbesondere galt es, die außerdem recht unbefriedigenden Werte bezüglich des Maximaldrucks und der Betriebstemperatur wesentlich zu verbessern, sowie die notwendigen Sicherheitsvorkehrungen bei dem dann

möglichen Arbeitsdruck entsprechend zu treffen.

Eine weitere Aufgabe war es, die im Rahmen des Arbeitskreises bereits vorhandenen, üblichen gravimetrischen Untersuchungsmethoden durch den Aufbau einer Magnetwaage zu ergänzen.

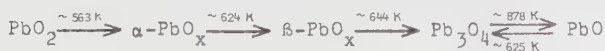
Nach erfolgtem Ausbau der Thermogravimetrie war dann das eigentliche Ziel, in Kombination der HPTG mit magnetischen Messungen und anderen Verfahren (Röntgenographie, IR - Spektroskopie), einige der trotz zahlreicher Untersuchungen noch offenen Probleme im System Blei - Sauerstoff zu klären:

Zum Beispiel interessierte die Frage nach den in der Literatur widersprüchlich beschriebenen Bleioxid - Phasen (β - PbO_x , α - PbO_x), deren thermisches Verhalten unter Sauerstoff sowie ihrer Kristallstrukturen. Was die oben angesprochenen Phasen im Einzelnen anbelangt, so ergibt sich folgendes Bild:

1878 wurde bei der Zersetzung von PbO_2 zu Pb_3O_4 ein bis dahin unbekanntes " Pb_2O_3 " beschrieben [6]. Noch 1938 stimmte BARONI [7] mit den Ergebnissen der vorhandenen Literatur überein, daß außer dem " Pb_2O_3 " kein weiteres Oxid bei der Zersetzung von PbO_2 zu Pb_3O_4 erreicht wird. 1941 wird von CLARK und ROWAN [8]

das "Pb₂O₃" als "Pb₃O₈" beschrieben. Zahlreiche weitere Oxide wie "Pb₇O₁₁" [9], "Pb₃O₅" [10], "Pb₁₂O₁₉" [11] und "Pb₁₂O₁₇" [15] wurden sodann postuliert. 1945 zeigte BYSTRÖM [12], daß zwischen PbO₂ und Pb₃O₄ nur zwei Bleioxide auftreten, ein schwarzes α-PbO_x mit $1,48 \leq x \leq 1,58$, sowie ein hellbraunes β-PbO_x mit $1,47 \leq x \leq 1,51$. Für beide Phasen konnte BYSTRÖM aufgrund fehlender Einkristalle nur Strukturvorschläge angeben [12], die auf plausiblen Modellvorstellungen basieren. In diese Richtung weisen auch neuere Untersuchungen von BOUVAIST und WEIGEL [13] an Pb₂O₃ - Pulvern mittels der Röntgen- und Neutronenbeugung. Wie weitreichend auch heute noch die Problematik bei der Frage nach der Existenz der β-PbO_x- bzw. α-PbO_x-Phasen ist, zeigen neuere Untersuchungen, wonach die aus der Zersetzung von PbO₂ erhaltenen zwei Bleioxid-Phasen ein und derselben Phase PbO_x zuzurechnen sind [14].

Einer der wenigen Autoren, die sich mit Sauerstoff-Gleichgewichtsdampfdrücken über den verschiedenen Bleioxiden beschäftigen, ist OTTO [16]. Bei diesen Untersuchungen zeigt sich interessanterweise, daß unter Normaldruck bei der Zersetzung von PbO₂ zu PbO als Endprodukt nur die letzte Stufe reversibel verläuft:



Eine Rückoxidation des Pb_3O_4 zu höheren Bleioxiden erwies sich hingegen als undurchführbar. Aufgrund dieser Verhältnisse sind thermodynamische Daten nur partiell erhältlich.

Eine der in dieser vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungsreihen beschäftigt sich mit der Fragestellung, ob außer der letzten Zersetzungsstufe der oben genannten Reaktionen noch weitere Stufen reversibel verlaufen, wenn die Reaktionen unter Sauerstoffdruck durchgeführt werden. Des weiteren wird die thermische Stabilität der verschiedenen Bleioxide unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen bestimmt. Darüberhinaus werden mit der hier weiterentwickelten HPTG Untersuchungen während der Oxidation unter Sauerstoffdruck durchgeführt. Bisher wurde fast ausschließlich die Zersetzung von PbO_2 untersucht, da der umgekehrte Weg, die Oxidation von $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ zu PbO_x unter Normaldruck nur sehr langsam (über Wochen) und dann auch nicht quantitativ verläuft. Unter Sauerstoffdruck sollte die Reaktion in wesentlich kürzerer Zeit und zudem vollständig ablaufen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, durch die gleichzeitige Wägung in der HPTG Aussagen über den jeweiligen Reaktionsweg zu erhalten.

Nicht zuletzt wird die Suche nach weiteren Bleioxiden, die nur unter Sauerstoffdruck stabil sind, durch vergleichende Wägungen unter Druck bzw. unter Normalbedingungen in der HPTG ermöglicht.

Durch die Variation des Sauerstoffdrucks im Bereich von einigen mbar bis hin zu einigen hundert bar bei gleichzeitiger Änderung der Temperatur können nunmehr die Darstellungsparameter der interessierenden Blei-Sauerstoff-Phasen ermittelt werden.

Schließlich wird durch die Präparation der interessierenden Bleioxide in Gramm-Mengen eine umfassendere Untersuchung an den einzelnen Phasen ermöglicht, womit endlich exakte Aussagen bezüglich der zur Zeit noch recht verwirrenden Angaben zur Darstellung und Untersuchung der Bleioxide im Rahmen des Systems Blei - Sauerstoff gemacht werden können.

II. ENTWICKLUNG UND AUFBAU EINER ANLAGE (HPTG) FÜR THERMOGRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN UNTER ERHÖHTEN GAS - DRÜCKEN

1) Einleitung

Wie bereits erwähnt, wurden die ersten einfachen thermogravimetrischen Kurven durch stufenweises Erhitzen und Wägen der zu untersuchenden Probe erhalten. Bei dieser diskontinuierlichen Methode konnten zwangsläufig Einzelheiten des Reaktionsmechanismus (selbst bei noch so kleinen Temperaturschritten) nicht erkannt werden. Ein erstes, fast kontinuierlich arbeitendes Prinzip wurde von BRILL [1] 1905 beschrieben. Er erhitzte die zu untersuchende Substanz (wenige Milligramm) und befestigte sie nach dem Abschrecken sofort an eine NERNSTSCHE Mikrowaage (s. Abb. 1).

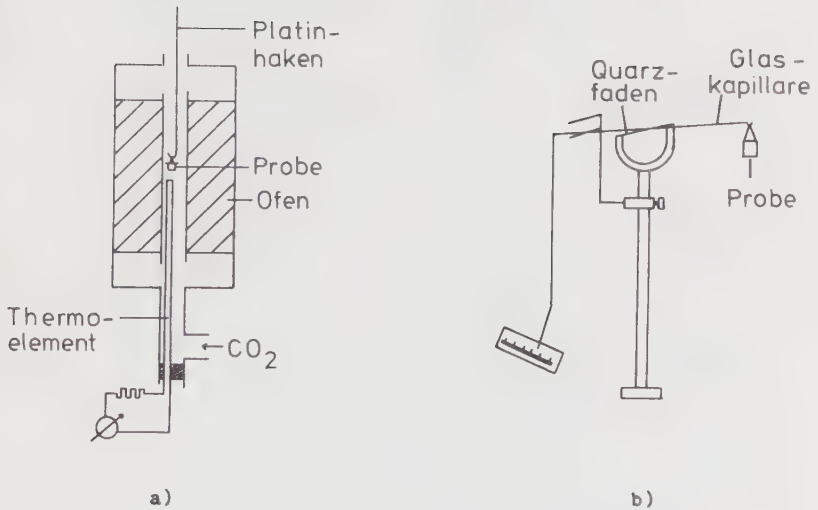


Abb. 1: Prinzip einer thermogravimetrischen Messung
nach BRILL [1]

a) Versuchsanordnung

b) NERNSTSCHE Waage

Zehn Jahre später berichtete dann HONDA von einer kontinuierlich arbeitenden Thermowaage [2] mit dem Prinzip einer Balkenwaage. In den folgenden Jahren fand eine stürmische Entwicklung sowohl bezüglich der Verbesserung des Prinzips von HONDA als auch bei der Suche nach neuen Methoden statt.

Wesentliche Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von

DUVAL [18], der zahlreiche grundlegende thermogravimetrische Untersuchungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie durchführte. Nach der prinzipiellen Lösung des kontinuierlich messenden Systems war ein weiterer wichtiger Schritt die Abkehr von der Auslenkungswaage zum Prinzip der Kompensationswaage, bei der auch bei Gewichtsänderungen die Lage der Probe bezüglich des Ofens bzw. der Temperaturmeßstelle nicht verändert wird. Eine weitere Entwicklung war die gleichzeitige Registrierung von Gewichtsänderungen mit thermischen Effekten an der Probe. Mit dieser kombinierten differentialthermo- und thermogravimetrischen Methode, die heute von zahlreichen Firmen angeboten wird, lassen sich Proben unter verschiedensten Gasen als auch im Vakuum untersuchen. Während damit die Entwicklung von gravimetrischen Apparaturen hinsichtlich der Temperatur als Zustandsvariable im wesentlichen abgeschlossen ist, bereitete der Druck als Zustands- und Reaktionsvariable erhebliche Schwierigkeiten. Aufgrund der auftretenden Materialfrage bei hohen Drücken und höherer Temperatur war die Entwicklung auf diesem Gebiet entsprechend langsamer. Erst in den fünfziger

Jahren führten der Reaktor- und Raketenbau sowie die erfolgreiche Hochdrucksynthese künstlicher Diamanten zu einem neuen Aufschwung, wobei vor allem TAMMANN [19], BRIDGMAN [20] und SIMON [21] wesentliche Entwicklungen zu verdanken sind.

Auch bei Untersuchungen mit Druck als zusätzliche Variable boten sich zuerst diskontinuierliche gravimetrische Methoden an, wobei hier zu den bereits oben erwähnten Einschränkungen als weitere auch die Frage nach Verbindungen, die nur unter Druck stabil sind, hinzukommt. Aufgrund des vergleichsweise hohen Aufwandes bei Druckversuchen sind Untersuchungen mit kleinsten Temperaturstufen im Gegensatz zur reinen diskontinuierlichen Thermogravimetrie fast unmöglich. So fehlte es nicht an zahlreichen Versuchen, kontinuierliche thermogravimetrische Verfahren auch unter Druck zu entwickeln.

Eine der ersten Arbeiten, die sich mit gravimetrischen Messungen unter Druck beschäftigte, war die von McBAIN und BRITTON [22]. Sie führten Adsorptionsmessungen von inerten Gasen (N_2 , N_2O und C_2H_4) bis 50 bar durch (s. Abb. 2).

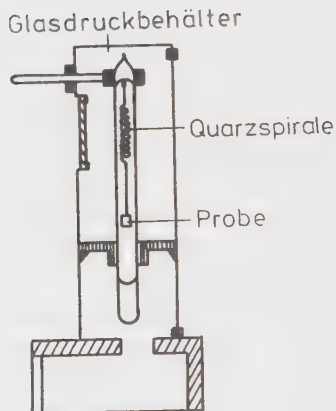


Abb. 2: Apparatur für gravimetrische Adsorptionsmessungen nach McBAIN und BRITTON [22]

Die zu untersuchende Substanz wurde an einer Quarzspirale befestigt, die durch Adsorption hervorgerufene Gewichtsänderung entspricht einer Längenänderung, die mit einem Kathetometer bestimmt wird. Dieses in der Literatur als McBAIN - Waage bekannte Prinzip wurde im Laufe der Zeit dahingehend verbessert [23], daß der die Quarzspirale umgebende Glas-Druckbehälter durch einen Metallbehälter ersetzt wurde, in

den ein Beobachtungsfenster eingebaut wurde (s. Abb.3).

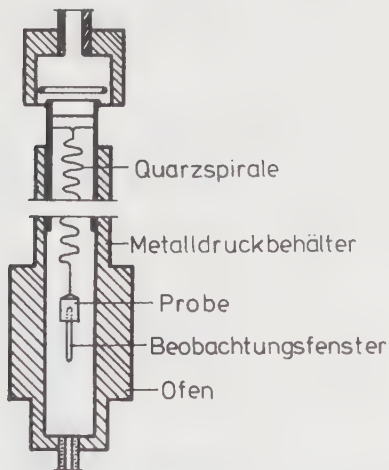


Abb. 3: Verbesserte McBAIN - Waage nach JONES und
EVANS [23]

Bei dieser Methode ist aber ein entscheidender Nachteil die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Einwaage, da bei größeren Einwaagen die Spirale verstärkt werden muß. Ein weiteres Problem ist, daß die Probe bei Gewichtsänderungen nicht am selben Ort verweilt.

Eine grundsätzlich andere Methode ist die Beobachtung von Reaktionen über PVT - Daten. Sie wurde zuerst zur Bestimmung von Desorptionsisothermen entwickelt [24] (s. Abb. 4), bevor sie CZAPLINSKI und ZIELINSKI [25] auch für andere Anwendungsbereiche erweiterten.

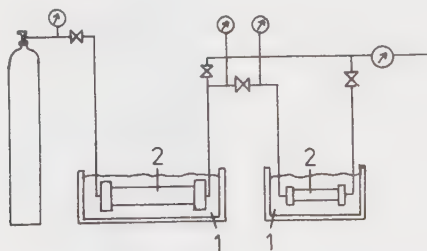


Abb. 4: Versuchsanordnung zur Reaktionsbestimmung
über PVT-Daten nach FROLICH und WHITE [24]
1 Temperierbad, 2 Druckbehälter mit bekanntem
Volumen

Bei diesen Untersuchungen werden bekannte Gasmengen in einen möglichst kleinen Reaktions-Druckbehälter mit vorgegebenem Volumen **eingebracht**. Die durch die Reaktion der Substanz mit dem Medium hervorgerufenen Druckänderungen lassen auch quantitative Aussagen zu.

Nicht unerwähnt bleiben darf die Glas-Piezometer-Technik [26], mit der PVT - Beziehungen bis 3000 bar und mehr untersucht werden können. Mit einer modifizierten Methode (s. Abb. 5) von MICHELS [27] gelang es unter anderem MENON [28], Adsorption von Gasen unter diesen hohen Drücken zu untersuchen; als kontinuierlich arbeitende Untersuchungsmethode ist sie jedoch nicht geeignet.

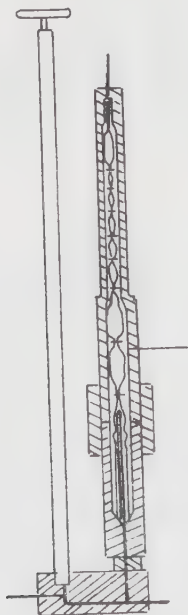


Abb. 5: Glas - Piezometer nach MENON [28]

Andere Wege zur Lösung des oben beschriebenen Problems waren zahlreiche Versuche, eine elektrische Waage in den Druckbehälter, in dem auch die Reaktion abläuft, einzubauen. Dieses Verfahren wurde erstmals von BOEHLEN und GUYER [29] mit einer analytischen Waage (Fa. Mettler) zur Bestimmung der Adsorption von CH_4 und C_2H_6 an Aktivkohle verwendet (s. Abb. 6).

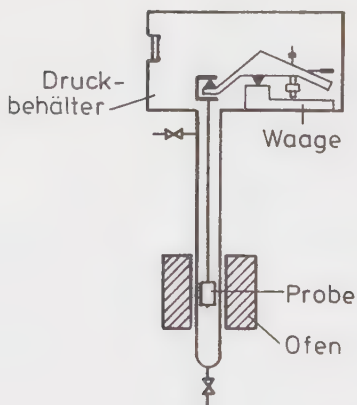


Abb. 6: Anordnung für gravimetrische Messungen unter Druck bis 20 bar nach BOEHLEN und GUYER [29]

Der maximale Arbeitsdruck durfte jedoch nur 20 bar betragen. Dieses Prinzip wird inzwischen unter anderem von Sartorius für gravimetrische Messungen bis 150 bar angeboten [30] (s. Abb. 7).

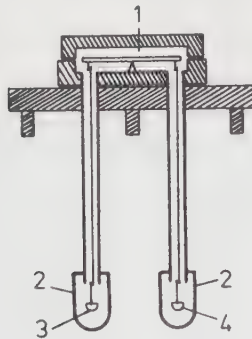


Abb. 7: Prinzip einer Hochdruckwaage (Fa. Sartorius) bis 150 bar [30]

1 Waage, 2 abnehmbare Gehängekappen, 3 Probenhalter, 4 Gegengewichtshalter

Ihr entscheidender Nachteil ist jedoch, daß die Waage unerwünscht den unter Druck stehenden Reaktionsgasen ausgesetzt ist. Durch die hierbei auftretenden mechanischen Belastungen und Korrosion der Waage werden der Druckerhöhung als auch den verwendbaren Re-

aktionsgasen rasch Grenzen gesetzt. Die Untersuchungen sind deshalb auf inertgasähnliche Medien eingeschränkt, weshalb sich auch dieses System mehr für Untersuchungen von Adsorptionsprozessen als zur Beobachtung von heterogenen Gasreaktionen anbietet [31,32].

2) Beschreibung der magnetischen Schwebewaage

Eine Lösung dieser den gewünschten Untersuchungen anhaftenden Probleme bot sich mit der von GAST [33] entwickelten und von Sartorius vertriebenen magnetischen Schwebewaage an [34]. Diese nach dem Prinzip der elektromagnetischen Kraftkompensation arbeitende Waage hat den großen Vorteil, daß zwischen Waagebalcken und Probenhalterung keine mechanische Verbindung besteht. Die "Verbindung" erfolgt vielmehr über eine elektronisch gesteuerte, äquidistante magnetische Aufhängung (s. Abb. 8).

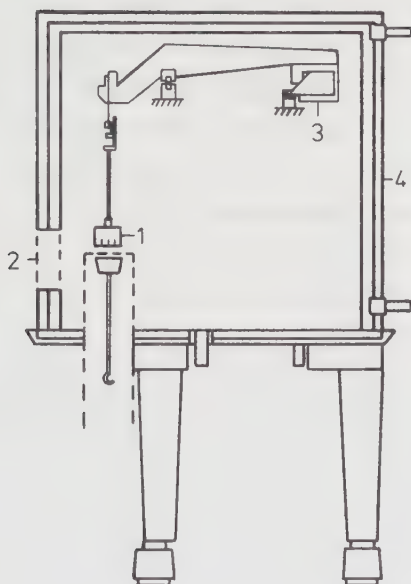


Abb. 8 Magnetische Schwebewaage nach GAST [33]

- 1 elektronische Schwebesteuerung, 2 Beobach-
tungsfenster, 3 elektronische Balkensteuerung,
4 thermostatisierbares Gehäuse

Durch Trennung von Wägesystem und Probenraum werden die sonst üblichen Einschränkungen in der Wahl des Arbeitsgases weitgehend aufgehoben. Durch eine ge-

eignete Kombination dieser Waage mit einem Autoklaven konnte 1977 eine nach dieser Methode arbeitende Anlage erstmals in Betrieb genommen werden [35]. Der maximale Arbeitsdruck unter Sauerstoff als Reaktionsgas betrug zu dieser Zeit 70 bar bei der Maximaltemperatur von 700 K (Ofentemperatur).

3) Beschreibung des Wägeautoklaven

Wie bereits ausführlich beschrieben [35], besteht der Autoklav im wesentlichen aus einem zylindrischen Reaktionsraum sowie dem Autoklavenkopf (s. Abb. 9). Während der zylindrische Körper aus nichtrostendem Cr/Ni - Stahl gefertigt ist, wurde aufgrund des Regelsystems der Waage der Autoklavenkopf aus einer Sonderlegierung (Nimonic 90) gedreht. Das in den Kopf eingearbeitete Fenster aus Duran-Glas (s. Abb. 9 (1)) ermöglicht den für das Schwebesystem notwendigen ungestörten magnetischen Fluß sowie das ungehinderte Durchdringen des hochfrequenten Stromes zur Abstandsregelung. Die Dicke des Fensters beträgt 5 mm, der Durchmesser 35 mm. Der Autoklavenkopf, in dem sich der Schwebemagnet befindet (2), ist über eine Linse (4) mit dem Mittelteil des Autoklaven verbunden. In der Linse befinden sich zwei Öffnungen, wovon eine zur

Zufuhr bzw. Ableitung von Gasen, die andere zum Anschluß einer geeichten Druckmeßdose (5) dient, die den Druck als elektrisches Signal auf den angeschlossenen Vierkanalschreiber ausgibt. An den Mittelteil schließt sich der abschraubbare Probenraum (7) an. In ihm befindet sich der über einen dünnen Gold-Faden (0,2 mm) (6) mit dem Schwebemagnet (2) verbundene, abnehmbare Probenhalter (8) aus Glas. Der Probenraum ist in seiner Länge so konzipiert, daß sich auch im abgesenkten Zustand der Probenhalter noch immer in ihm befindet. Hierdurch lassen sich auch luftempfindliche Substanzen bei strömendem Schutzgas problemlos in den Probenhalter einfüllen. Direkt unter dem Probenhalter ist ein geeichtetes Thermoelement angebracht (9), das die Temperatur in Probennähe registriert. Das untere Kreuzstück (10) dient der Zu- und Ableitung der Schutz- und Reaktionsgase sowie zum "Evakuieren". Der Probenraum wird von einem abnehmbaren Ringofen (11) beheizt. Wie die Temperatur in Probennähe, so wird auch die der Heizung mit Thermoelementen (9¹) bestimmt und registriert.

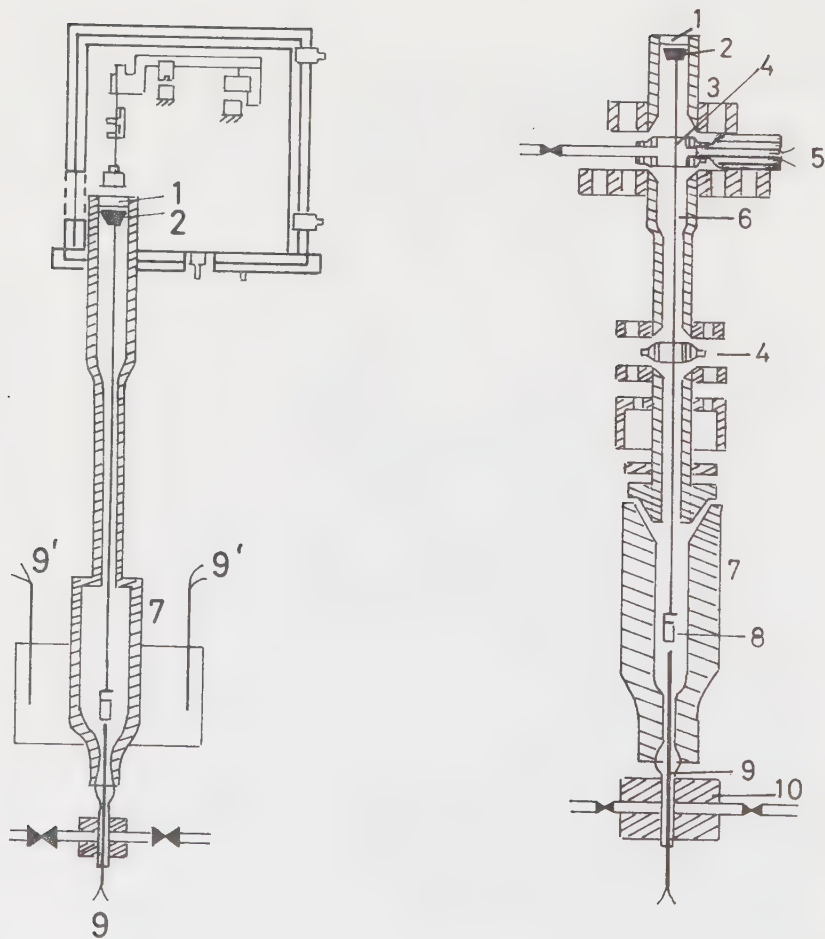


Abb. 9: Neues Prinzip zur Wägung unter Druck nach
SABROWSKY und DECKERT [35]

In der vorliegenden Arbeit galt es nun, diese vorhandene Apparatur bezüglich der Maximaltemperatur, des Druckbereichs sowie der an den Maximaldruck anzupassenden Sicherheitsvorkehrungen so weit wie möglich zu verbessern.

4) Apparative Entwicklungen und Verbesserungen

a) Erweiterung des Temperaturbereichs

Die maximale Arbeitstemperatur wurde ausschließlich durch den Ringofen bestimmt, da dieser nur auf 700 K aufgeheizt werden konnte. Somit konnte bei dem auftretenden Temperaturgradienten zur Probe hin diese bis maximal 600 K unter Druck erwärmt werden. Durch eine verbesserte Ausführung der Heizung bei Beibehaltung der äußeren Maße konnte nach Anpassung der Temperatursteuerung die Maximaltemperatur des Ofens fast verdoppelt werden (1300 K). Die merkliche Verringerung der Zugfestigkeit des verwendeten Materials für den Probenraum bei 1000 K verhinderte jedoch, die mögliche Ofentemperatur voll auszunutzen. Die Arbeitstemperatur konnte deshalb nur auf 800 K erhöht werden.

b) Erweiterung des Druckbereichs

a) Einbau des Korundfensters

Wie bereits ausführlich berichtet [35], waren bis zu diesem Zeitpunkt zahlreiche Versuche bezüglich der verwendbaren Materialien des Autoklavenfensters sowie dessen optimalen Einbau in den Autoklavenkopf erfolgt. Da der günstigste Einbauwinkel bereits durch diese Vorversuche bestimmt werden konnte, blieb als einzige Verbesserungsmöglichkeit bei Beibehaltung des bewährten Prinzips nur die Verwendung eines geeigneteren Materials übrig. An dieses Material waren folgende Anforderungen zu stellen:

1. eine hohe Festigkeit (Druckfestigkeit, Schermodul)
mit geeignetem Elastizitätsmodul
2. ein möglichst hoher spezifischer Widerstand
3. hohe chemische Resistenz
4. hohe Vakuumdichtigkeit (geringe Heliumdurchdringung)
5. eine gute Temperaturbeständigkeit
6. angemessene mechanische Bearbeitbarkeit

Erst nach zahlreichen Recherchen und weiteren Materialerprobungen konnte ein diesen Anforderungen entsprechend geeignetes Material gefunden werden. Dieses in der Schweiz von der Firma Fiber Optic angebotene Ma-

terial ist ein mechanisch sehr gut zu bearbeitender Sinterkorund, der auch die weiter oben genannten Anforderungen recht gut erfüllt:

Festigkeitswerte

Druckfestigkeit	Schermodul	Elastizitätsmodul
$3,45 \cdot 10^4 \text{ N/cm}^2$	$2,55 \cdot 10^6 \text{ N/cm}^2$	$6,4 \cdot 10^6 \text{ N/cm}^2$

Elektrische Werte

Spezifischer Widerstand	Dielektrische Konstante
$10^7 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$	5,92

Wärmeausdehnung

$9,4 \cdot 10^{-6} \text{ /K (bis 700 K)}$

Als Oberflächengüte wird eine mögliche Rauhtiefenpolierung von besser als $1 \mu\text{m}$ angegeben. Dieser in Stangen gelieferte Sinterkorund konnte von den abteilungseigenen Werkstätten auf die entsprechenden Maße bearbeitet werden. Es wurden insgesamt dreißig Scheiben hergestellt, die dann in entsprechend geplanten Versuchen unter anderem auf die mögliche Druckbelastbarkeit in Abhängigkeit von der Ober-

flächenbehandlung sowie von den Einklebebedingungen getestet wurden. Des weiteren wurde geprüft, ob der bei den Duran-Glasscheiben gefundene Öffnungswinkel auch für das neue Material optimal ist. Es zeigte sich, daß hochpolierte Scheiben bei sonst gleichen Bedingungen gegenüber unpolierten einer um etwa $1/3$ höheren Druckbelastung standhielten (die Polierarbeiten konnten dankenswerterweise am Institut für Mineralogie durchgeführt werden). Nach dem Einkleben des Fensters in den Autoklavenkopf mittels eines Zweikomponentenklebers wurde dieser unter Druck (50 bar) ausgehärtet. Hierdurch konnte ebenfalls eine Steigerung der Druckbelastung erreicht werden. Der bereits gefundene günstigste Öffnungswinkel des Kegelstumpfs [35] wurde auch bei diesem Material bestätigt. Unter Beachtung der gewonnenen Erkenntnisse widerstanden die Fenster in den Tests hydrostatischen Drücken von 300 bar, sodaß der mögliche Arbeitsdruck bei einem Sicherheitsfaktor von zwei auf 150 bar gesteigert werden konnte. Ein Nachteil des so gefertigten Autoklavenkopfes lag jedoch in der schwierigen Justierung des Autoklaven bezüglich der Schwebewaage, da das verwendete Fenstermaterial undurchsichtig ist. Als Alternative bot sich statt des Sinterkorunds farbloser Korund (Saphir) an. Zudem durfte man aufgrund

der bei diesem Material noch höher liegenden Druckfestigkeit mit einer weiteren Erhöhung des möglichen Arbeitsdrucks rechnen. Vor dieser letzten Ausbaustufe mußte jedoch der gesamte Autoklav auf seine Tauglichkeit hin geprüft werden.

B) Test der Anlage

Bei diesen Tests sollten vor allem die Druckdichtigkeit sowie die Möglichkeit des Beschickens von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen untersucht werden. Als Testsubstanz wurde KAgO ausgewählt, da diese Substanz bei Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren ihre Farbe augenblicklich von farblos nach schwarz ändert, während eine Reaktion mit trockenem Sauerstoff zu einem roten KAgO_x führt [36]. Abbildung 10 zeigt den Gewichtsverlauf bei entsprechender Temperatur für die Reaktion von KAgO (K: ber. 24%, gef. 23,9%; Ag: ber. 66,18%, gef. 66,4%) unter einem Sauerstoffdruck von 50 bar bei einer Einwaage von 492 mg und der Temperatur von 500 K. Nach Aussage der Gewichtskurve war die Reaktion nach ca. 15 Stunden beendet, die Gewichtszunahme betrug 19,9 mg. Anschließende Rückwägungen und chemische Analysen bestätigen die registrierte Gewichtszunahme (K: gef. 23%; Ag: gef. 63%).

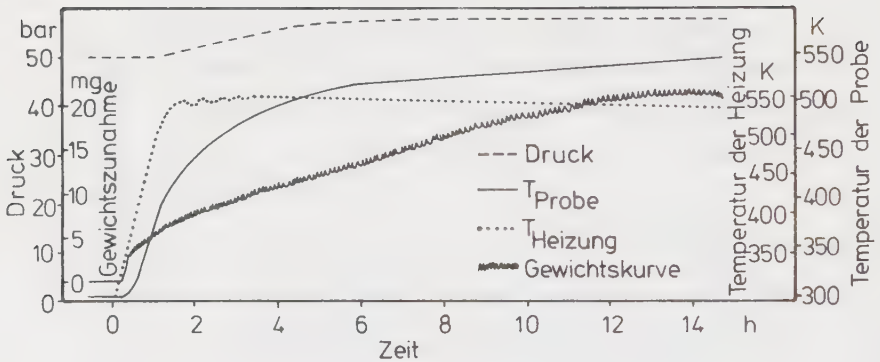


Abb. 10: Gewichtsänderung der Testsubstanz in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Reaktion mit O_2 unter Druck (50 bar)

Die Substanz zeigte eine braunrote Farbe, wobei die Braunfärbung auf die Reaktion von $KAgO$ mit Spuren von Wasser zurückzuführen ist. Insgesamt erfüllt der Autoklav in der vorliegenden Konstruktion die relativ hohen Anforderungen recht gut, sodaß der weitere Ausbau aussichtsreich erschien.

γ) Einbau des Saphirfensters

Wie bereits erwähnt, besitzt Saphir verglichen mit dem verwendeten Sinterkorund (s. Seite 33) günstigere technische Daten:

Festigkeitswerte

Druckfestigkeit

$$1,96 \cdot 10^5 \text{ N/cm}^2$$

Elastizitätsmodul

$$4,32 \cdot 10^7 \text{ N/cm}^2$$

Elektrische Werte

Spezifischer Widerstand

$$10^{11} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$$

Dielektrische Konstante

$$7,5 - 10$$

Wärmeausdehnung

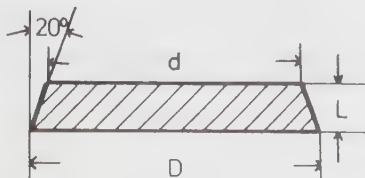
$$5,4 \cdot 10^{-6} / \text{K}$$

Zudem weisen Saphir-Einkristalle mit polierten Oberflächen eine vorzügliche Lichtdurchlässigkeit im sichtbaren Bereich auf, wodurch sich die oben angesprochenen Justierschwierigkeiten erheblich verringern. Aus diesen Gründen wurden bei der Firma Bieg zwei Saphir-Kegelstümpfe mit den Abmessungen

$$D = 35 \text{ mm}$$

$$d = 31 \text{ mm}$$

$$L = 5,5 \text{ mm bezogen.}$$



Die optische Achse steht senkrecht zu den polierten Oberflächen. Für diese Fenster wurde ein zweiter Autoklavenkopf aus Nimonic 90 hergestellt, in den die erste Saphirscheibe zu Testzwecken eingebaut wurde. Die aus den Untersuchungen mit den Sinterkorundscheiben gewonnenen Erkenntnisse wurden auf die Saphirscheiben übertragen. Der Autoklavenkopf wurde nach dem Aushärten des Klebers mit Wasser statisch "abgedrückt". Die eingeklebte Saphirscheibe riß bei 590 bar sternförmig, ohne jedoch auseinander zu platzen. Selbst bei Druckerhöhung auf 700 bar hielt sie den Beanspruchungen weiter stand. Die zweite Saphirscheibe wurde unter gleichen Bedingungen eingebaut und der Autoklavenkopf zwanzigmal langsam auf 550 bar ohne Beschädigung abgedrückt. Es stand somit ein bis 550 bar belastbarer Autoklavenkopf zur Verfügung, für den der maximale Arbeitsdruck 300 bar beträgt.

6) Neukonzeption des Probenraums

Für diesen Arbeitsdruck mußte nun ein neuer Probenraum konzipiert werden, da die Festigkeitswerte des bis jetzt verwendeten Materials bei 300 bar unter Einbehaltung des Sicherheitsfaktors nur ein Arbeiten bis etwa 800 K Ofentemperatur zulassen. Als relativ

O₂-beständige Stähle bieten sich die austenitischen Stähle an. Sie besitzen durch ihren hohen Nickelanteil über den interessierenden Temperaturbereich hinweg (298 - 1300 K) ein umwandlungsfreies Gefüge mit hoher Zähigkeit. Zusätzlich sind sie gegen Temperaturgefälle recht unempfindlich. Von diesen Stählen wiederum bot sich als Verbesserung aufgrund der extremen Anforderungen praktisch nur ein von der Firma Thyssen A.G. offerierter, auch für Druckbehälter geeigneter Cr/Ni - Stahl (Thermax 4876) an. Seine Zugfestigkeit beträgt bei 1070 K 212 N/mm², bei 1170 K 122 N/mm², bei 1270 K 67 N/mm² und bei 1370 K noch 56 N/mm². Nach diesen Werten zu urteilen stand ein bis 1300 K belastbarer, zunderbeständiger Stahl zur Verfügung, der trotz erheblicher Schwierigkeiten bei spanabhebenden Bearbeitungen von den abteilungs eigenen Werkstätten auf die gewünschten Maße gedreht werden konnte. Die erforderliche Wanddicke d wurde nach der Formel zur Berechnung einwandiger Druckbehälter unter innerem Überdruck errechnet [37]:

$$d = \frac{D \cdot P}{23 \cdot \frac{Z}{S} - P}$$

Hierbei wurde die für 1270 K angegebene Zugfestig-

keit Z (67 N/mm^2) und für den Druck P der gewünschte Maximaldruck von 300 bar eingesetzt; der Sicherheitsfaktor S sollte wiederum mindestens bei zwei liegen. Der Außendurchmesser des zylindrischen Mantels D war bereits durch die Maße des Ofens festgelegt ($\varnothing = 70 \text{ mm}$). Es zeigte sich, daß das verwendete Material mit einer Wandstärke von 25 mm die Anforderungen erfüllt.

Statt des bisher verwendeten Glas-Köchers wurde ein Probenträger aus Gold hergestellt, da dieser aufgrund seines Gewichtes (17 g) die Störung der Wägung durch Konvektion erheblich vermindert. Somit stand nun ein Wägeautoklav für Untersuchungen auch unter Sauerstoff bis 300 bar bei einer maximalen Probentemperatur von 1000 K zur Verfügung.

Diesen besonderen Bedingungen mußten nun selbstverständlich die Sicherheitseinrichtungen angepaßt werden, wobei der Ausbau zugleich mit apparativen Verbesserungen für quasi routinemäßige Untersuchungen kombiniert wurde.

c) Sicherheitsvorrichtungen im Druckbereich der
HPTG - Anlage

Eine wesentliche Gefahrenquelle liegt in dem möglichen, ungewollten Überschreiten des maximal zulässigen Arbeitsdruckes, wobei dies sowohl durch Bedienungsfehler als auch durch unvorhersehbare Reaktionen hervorgerufen werden kann. Zum Abfangen dieses Druckanstiegs wurde an den Autoklaven ein pneumatisch arbeitendes Druck-Regelsystem angeschlossen. Hierbei wurde von der Firma Kämmer - Ventile ein bis 320 bar belastbares Stelldurchgangsventil in einer Sonderausführung mit einem k_V -Wert von 0,000001 bezogen. Die Ansprechempfindlichkeit des eingebauten Stellungsreglers liegt laut Hersteller bei 0,1%, die Reproduzierbarkeit bei 0,2%. Die Steuerung des pneumatischen Regelsignals wurde von der abteilungseigenen Elektronikwerkstatt entwickelt und angepaßt. Die gesamte Druckregelsinheit übt zwei Funktionen aus; zum einen dient sie zur Einstellung und absoluten Konstanthaltung des gewünschten Arbeitsdruckes, zum anderen als Druck-Sicherheitsschaltung. Bei Überschreiten eines vorher eingestellten Druckes öffnet sich das Stellventil augenblicklich und baut den Gesamtdruck ab. Erst nach Beseitigung der Fehlerquelle

kann das Regelventil von Hand über ein Relais wieder geschlossen werden. Bei Ausfall der pneumatischen Steuerung im Druckregelsystem öffnet ein zusätzlich eingebautes Magnetventil das Regelventil. Bei einem möglichen Stromausfall öffnet das Regelventil ebenfalls selbständig. Bei einem Bruch des Autoklavenfensters wird das System durch ein "Rückschlagventil" im Autoklavenkopf automatisch geschlossen, sodaß der Druck nur langsam entweicht. Ein in die Sauerstoffzuführung eingebautes Rohrbruchventil soll bei einem plötzlichen Druckabfall im System den Sauerstoffnachschub stoppen.

5) Arbeitsweise des Drucksystems

Der in den Sauerstoffflaschen bzw. dem angeschlossenen Verdampfungsautoklaven (s. Abb. 11 (13)) herrschende Vordruck wird durch das Manometer (12) angezeigt. Er muß höher als der gewünschte Arbeitsdruck liegen; über das Feinventil (10) wird der Sauerstoff dem eigentlichen Drucksystem langsam zugeführt. Das angeschlossene Regelventil (2) stellt selbsttätig den gewünschten Arbeitsdruck (kleiner als der Vordruck) ein und hält diesen während der Messung auch bei großen Temperaturänderungen auf $\pm 0,1$ bar konstant. Auf die oben beschriebenen Störungen im Drucksystem hin öffnet das Stellventil innerhalb 0,5 Sekunden vollständig und dient somit gleichzeitig als Sicherheitsregelung. Der Druck wird über den eingebauten Druckaufnehmer der Firma Burster (9) angezeigt und als Signal auf den angeschlossenen Sechskanalschreiber sowie ein Millivoltmeter gegeben. Zusätzlich liegt dieses Signal als Stellgröße am Meßumformer, der dieses elektrische Signal in ein pneumatisches umwandelt, sodaß eine Ansteuerung des Stellventils (2) mit Druckluft möglich ist. Diese Steuerdruckluft wirkt auf einen integrierten Positioner, der seinerseits den Membranantrieb des Stell-

ventils ansteuert. Wie bereits erwähnt, ist die Ruhestellung des Stellventils, die durch die Federkraft erreicht wird, in der Stellung AUF, sodaß bei Druckausfall in diesem Steuersystem das Ventil automatisch öffnet.

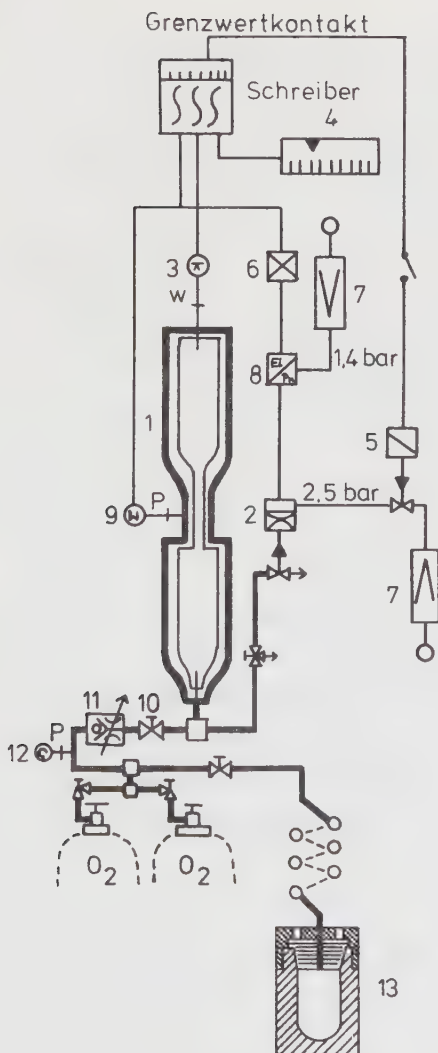


Abb. 11: Schematische Darstellung der Druckregelung

6) Arbeitsweise der Temperaturregelung

Wie bereits erwähnt, lassen sich bis ca. 1300 K Ofentemperatur Messungen auch unter Sauerstoffdruck durchführen, wobei die Proben kontinuierlich oder auch stufenweise (0,5; 1; 2; 4 oder 8 K/min) aufgeheizt bzw. abgekühlt werden können. Diese möglichen Aufheizgeschwindigkeiten erleichtern den Vergleich bzw. die Gegenüberstellung der Reaktionsdaten mit Ergebnissen von DTA/TG Messungen unter Normaldruck. In dem Wägeautoklaven sind zwei Thermoelemente eingebaut (Ni/Cr - Ni); während das eine Thermoelement direkt unter der Probenhalterung angebracht ist (Abb. 12 (9)) und somit die Temperatur der Probe bestimmt, zeigt das zweite Thermoelement (9') in der Linse die Temperatur des Autoklavenkopfes an. Diese Temperatur sollte möglichst tief liegen (maximal 310 K), um den Schwebemagneten nicht vorzeitig durch die Temperatur zu schwächen. Zudem könnten aufgrund der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten des "Fensters" bzw. des Autoklavenkopfmateri als bei hohen Temperaturen zusätzliche Spannungen in der Saphirscheibe auftreten. Aufgrund dessen wurde zur Sicherheit am Mittelteil des Autoklaven noch eine äußere Wasserkühlung angebracht.

Selbst bei Langzeitversuchen (7 Tage) unter hohen Temperaturen (900 K) stieg die Temperatur des Autoklavenkopfes bedingt durch diese Kühlung sowie durch die bewußt sehr eng gehaltene Durchführung (Verbindung Probenraum - Autoklavenkopf) nur unwesentlich (maximal 15 K).

Das unter der Probe befindliche Thermoelement dient nicht nur zur Bestimmung der Proben temperatur, sondern ist auch mit der Temperatur-Sicherheitsschaltung gekoppelt. Sie schaltet bei Überschreitung einer vorgewählten Temperatur in dem Probenraum das Heizungssystem automatisch ab. Der Temperaturgrenzwert wird über den im Schreiber eingebauten Grenzwertkontakt eingestellt, nach dem Überschreiten dieser Maximaltemperatur kann das Heizungssystem erst nach Abkühlung auf Temperaturen unterhalb des Grenzwertes per Hand über ein Relais wieder eingeschaltet werden. Die schematische Darstellung der Druck- und Temperaturregelung ist in Abb. 12 dargestellt.

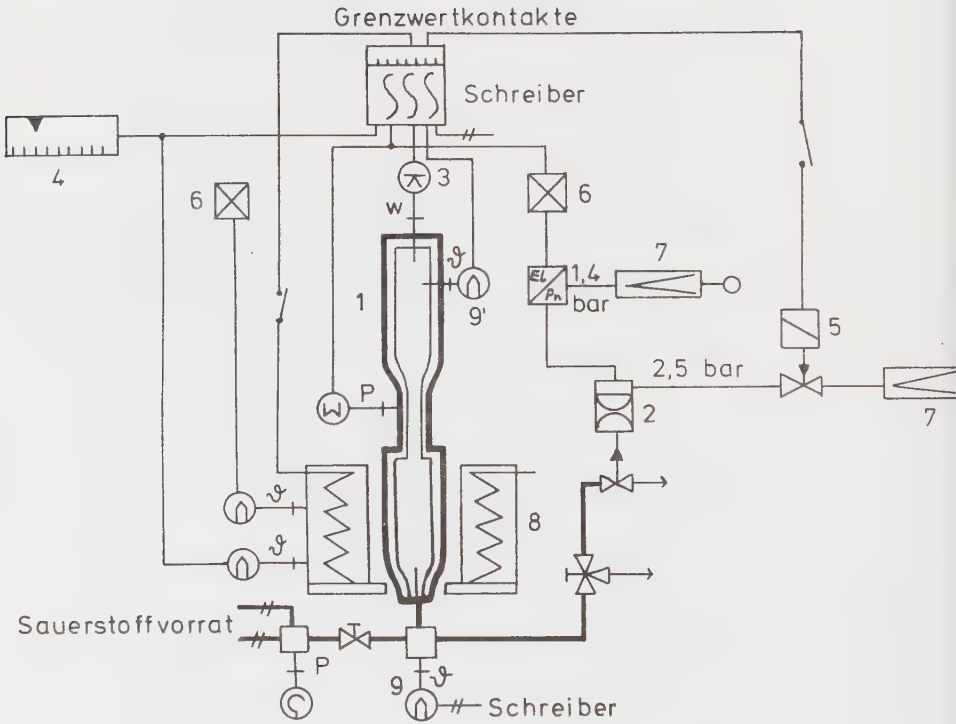


Abb. 12: Schematische Darstellung der Temperatur- und Druckregelung

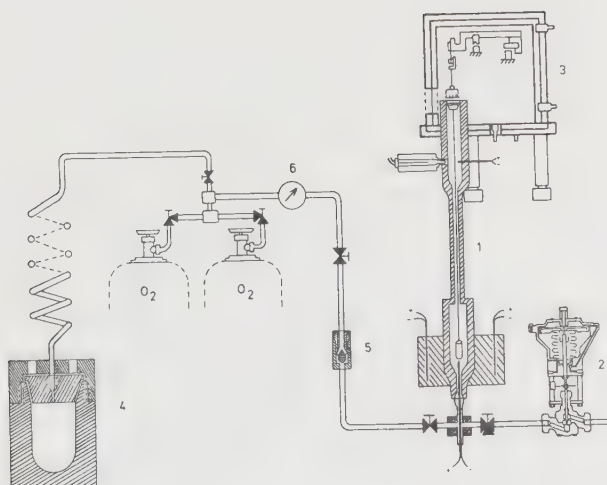


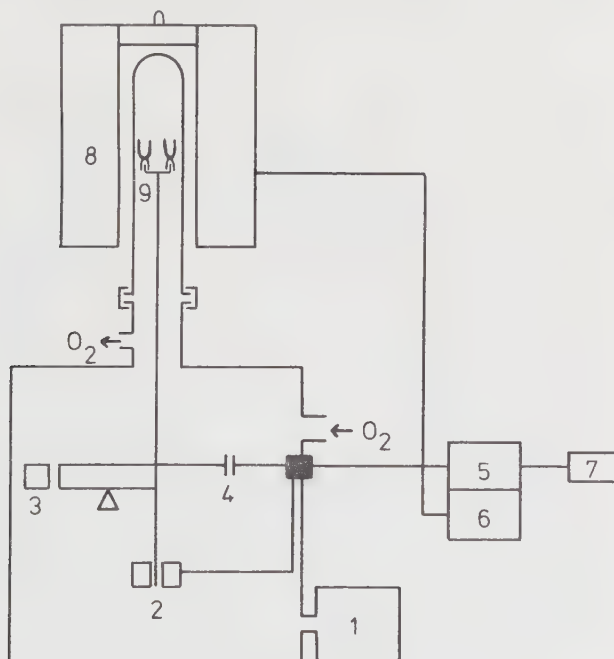
Abb. 13: Aufbau der Gesamtanlage

- 1 Wägeautoklav, 2 Stellventil, 3 magnetische Schwebewaage, 4 Verdampfungsautoklav
5 Rohrbruchventil, 6 Manometer

III. BESCHREIBUNG DER DTA - APPARATUR

Zum Vergleich und als Ergänzung der gravimetrischen Messung unter Sauerstoffdruck bot sich als weitere gravimetrische Methode die bereits vorhandene Simultant - Thermo - Analysenapparatur der Firma Netzsch, Modell STA 429, an. Mit dieser Apparatur (Leihgabe der DFG) lassen sich sowohl differentialthermoanalytische Messungen als auch differentialthermogravimetrische Messungen durchführen. Hierbei werden gleichzeitig die Differenz der Thermospannung zwischen der Probe und einer Vergleichssubstanz (Inertsubstanz), die Temperatur der Ofenatmosphäre, die Gewichtsänderung der Probe sowie dessen Differential-Signal von einem Sechskanalschreiber aufgezeichnet. Bei Messungen unter Vakuum wird auch der Druck registriert. Mit der vorhandenen Möglichkeit, verschiedene Temperaturprogramme mit unterschiedlichen Aufheiz- und Abkühlungsgeschwindigkeiten durchzuführen, können diese Ergebnisse mit denen aus den HPTG - Untersuchungen gewonnenen gut verglichen werden. (Das Temperatur-Steuerprogramm der HPTG wurde bei der Konstruktion diesen Aufheizgeschwindigkeiten angepaßt.) Ein weiterer Vorteil der DTA ist, Proben im Vakuum, in Luft, unter Schutzgas als auch in

Reaktionsgasen, wie z.B. Sauerstoff zu untersuchen; dadurch gelang es, einige Reaktionen, die in der HPTG durchgeführt wurden, auch in der DTA nachzuvollziehen.



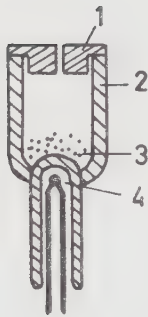
- 1 Pumpe
- 2 Gewichtskompensation
- 3 Magnetdämpfung
- 4 induktiver Aufnehmer
- 5 Meßverstärker
- 6 Steuerteil
- 7 Schreiber
- 8 Ofenteil
- 9 Probenträger mit Tiegeln

Abb. 14: Schematischer Aufbau der DTA - Apparatur

Die Differentialthermoanalysenapparatur besteht aus:

- 1) einem Ofenteil mit der Probenhalterung, die auf dem Waagebalken befestigt ist;
- 2) dem Steuerteil für den Ofen;
- 3) der Waage;
- 4) einem Pumpenstand ($1,3 \cdot 10^{-3}$ bar);
- 5) dem Meßverstärker;
- 6) einem Sechskanalschreiber.

Die Auswahl der verwendbaren DTA - Tiegel war unproblematisch, da die zu untersuchenden Bleioxide mit den üblicherweise verwendeten Korundtiegeln aus Alsint 99 (Fa. Haldenwanger) nicht reagieren. Da die HPTG - Untersuchungen wie bereits erwähnt in einem Gold- Probenhalter durchgeführt werden, wurden zur besseren Vergleichbarkeit Proben unter sonst gleichen Bedingungen sowohl im Korund- als auch in einem Goldtiegel in der DTA untersucht. Hierbei zeigte sich, daß das Tiegelmaterial keinen Einfluß auf das thermische Verhalten der untersuchten Proben hat. Wie in der HPTG wird die Temperatur der Probe sowie der Inertsubstanz außerhalb des Tiegels gemessen. Als Meßfühler dienen Platin-Platin/Rhodium-Thermoelemente. Mit der in Abb. 15 gezeigten Anordnung kann die Probentemperatur auf ± 3 K bestimmt werden.



- 1 Deckel
- 2 Tiegel
- 3 Substanz
- 4 Thermoelement

Abb. 15: DTA - Tiegel und Thermoelement

IV. AUFBAU EINER MAGNETWAAGE NACH DER FARADAY - METHODE

1) Einleitung

Durch die beschriebene Entwicklung der HPTG wurden die bis dahin zur Verfügung stehenden gravimetrischen Untersuchungsmethoden wesentlich erweitert, wobei diese neuartige Apparatur auch zum präparativen Arbeiten gut geeignet ist. Eine weitere "gravimetrische" Methode, die als Untersuchungsmethode auf vielen Gebieten der Chemie bereits erfolgreich angewendet wird, ist die magnetische Waage. Gerade bei Untersuchungen an Metalloxiden, wie sie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt werden, können mit der magnetischen Waage wesentliche Erkenntnisse bezüglich der Reinheit von Proben, der Bestimmung von Wertigkeiten einzelner Kationen, der Frage nach Peroxiden oder auch allgemein der Frage nach der Art der Sauerstoffaufnahme gewonnen werden. Aufgrund der guten Eignung magnetischer Messungen an Festkörpern wurde eine magnetische Waage nach der Faradymethode im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut. Gegenüber der zweiten wichtigen Methode nach dem Gouy-Prinzip besitzt sie den Vorteil einer sehr viel geringeren Probeneinwaage, wodurch das bei Festkörperun-

tersuchungen auftretende Problem einer oftmals nur unzureichend zur Verfügung stehenden Substanzmenge kaum auftritt. Zudem hängt die Meßgenauigkeit nicht von den bei Festkörpern (Pulvern) kaum zu verifizierenden gleichmäßigen Packungsdichte der Probe ab. Auch ferromagnetische Verunreinigungen können gut, selbst bei inhomogener Verteilung, rechnerisch eliminiert werden.

2) Beschreibung der Magnetwaage

Zum Aufbau der Waage standen ein Magnet der Firma Bruker (B-E10 C8) sowie eine Mikrowaage der Firma Sartorius (4125/4124) bereits zur Verfügung. Zusätzlich wurde ein von der Firma Bruker angebotenes Temperiersystem bezogen, welches laut Werksangaben von der Temperatur des flüssigen Stickstoffs bis 1000 K arbeitet. Die gesamte magnetische Waage setzt sich schließlich aus sechs wesentlichen Bausteinen zusammen (s. Abb. 16):

1. Einer Mikrowaage mit digitaler Anzeige;
2. einem Tieftemperatur-Kryostaten sowie einem Hochtemperatur-Quarzkryostaten;
3. dem Temperiersystem;
4. einer Vakuumpumpe mit Anzeige;
5. einem Vierkanalschreiber sowie einem Millivoltmeter
6. dem Magneten mit Steuerteil.

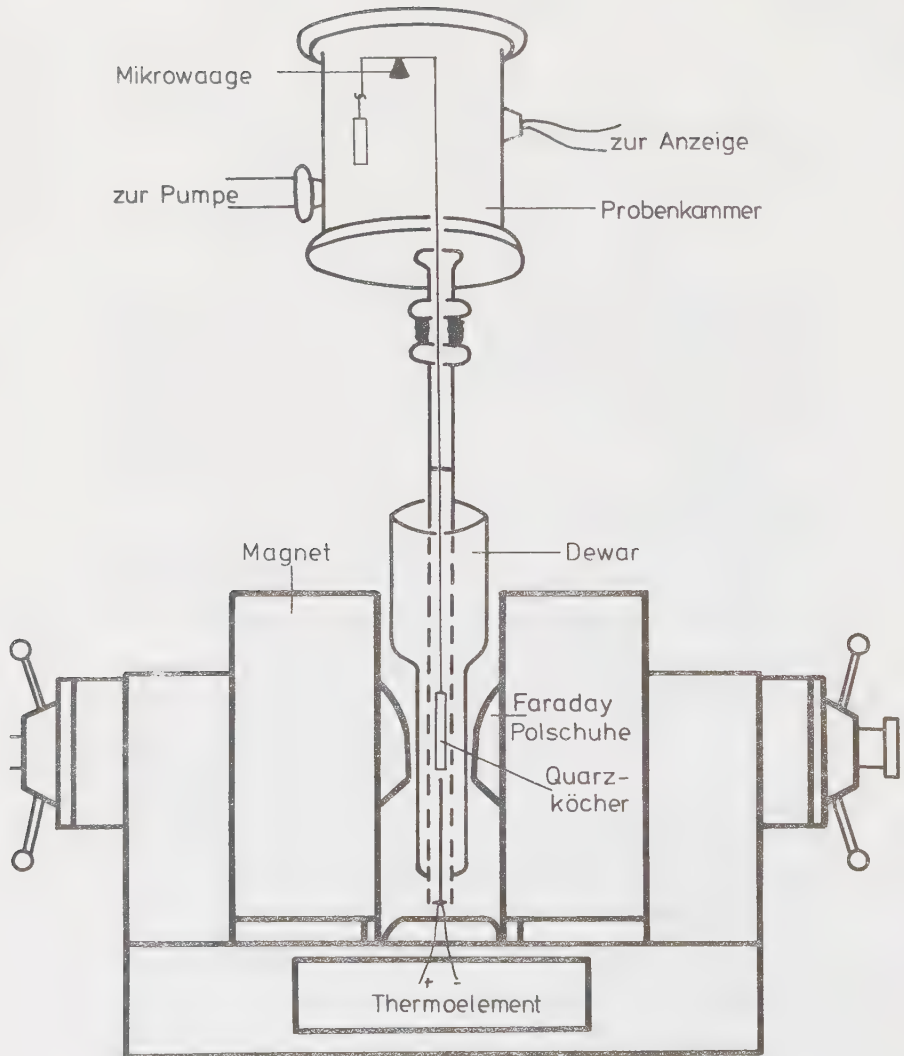


Abb. 16: Schematische Darstellung der Faraday-Waage

Zu 1: Die Waage ist symmetrisch gebaut und erreicht eine Empfindlichkeit von 10^{-6} g. Sie arbeitet nach dem Prinzip der elektromagnetischen Kraftkompensation, d.h. der Wägebalken bleibt immer waagrecht, wodurch die Lage der Probe bezüglich der Magnetpole unverändert bleibt. Die Waage befindet sich in einer Probenkammer, die nach vorne durch eine Tür vakuumdicht verschlossen werden kann. Das Wägesignal wird durch vakuumdichte Anschlüsse nach außen geführt. Die Probe hängt an einer dünnen Goldkette in einem Quarzköcher. Diese Goldkette kann an einem an der Waage befestigten Motor umgehängt werden und somit in die Probenkammer hochgezogen bzw. zwischen die Polschuhe herabgelassen werden.

Zu 2: Als Kryostat wurden das von der Firma Bruker angebotene Dewargefäß sowie das für Hochtemperaturmessungen vorgesehene Quarz-Dewargefäß verwendet. In diese beiden Kryostaten kann von unten eine Heizung eingeschraubt werden.

Zu 4: Die Heizung ist bifilar gewickelt und mit zwei Thermoelementen bestückt (s. Abb. 17). Während das eine Thermoelement (1) zwischen den auf Quarz gelagerten Heizdrähten zur Temperatursteuerung dient, bestimmt ein zweites Thermoelement (2) in der Mitte des Heizzylinders die Temperatur der Probe. Es zeigt sich,

daß mit diesem Konzept Probentemperaturen bis maximal 380 K durchgeführt werden können, da bei höheren Temperaturen Dichtigkeitsprobleme bei der mit Pizein vergossenen Heizung auftreten.

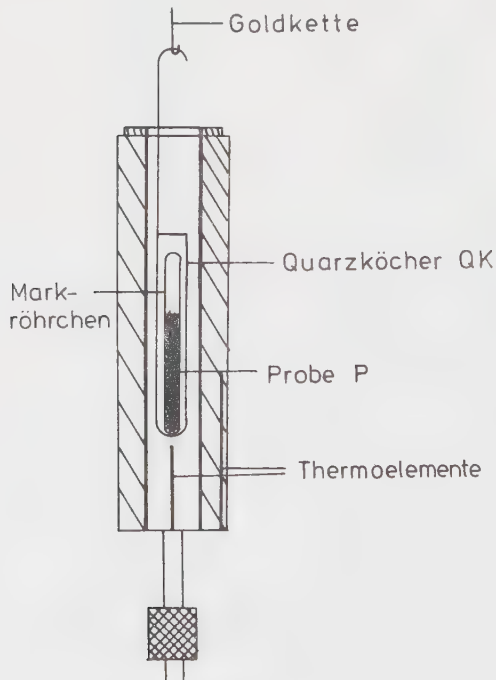


Abb. 17: Schematische Darstellung der Heizung
mit Probe

Zu 4: Die Pumpe dient zum Evakuieren des gesamten Systems, wobei ein Vakuum von ca. $0,5 \cdot 10^{-3}$ mbar erreicht wird. Die Messung selber wird bei leichtem Vakuum (20 mbar) unter Stickstoffgas durchgeführt. Versuche hatten ergeben, daß bei diesen Bedingungen die Wärmeleitfähigkeit des Gases noch gut ist, während andererseits die Störung aufgrund der Konvektion des Austauschgases unerheblich ist.

Zu 5: Der Magnet B-E10 C8 der Firma Bruker erzeugt mit den verwendeten Faraday-Polschuhen bei 14 A ein Feld von etwa 9 kGauss. Zur Absicherung des Magneten sowie des Steuerteils bei einem möglichen Ausfall des Kühlwassers wurde zusätzlich je ein Wasserwächter in das Kühlsystem eingebaut.

Zu 6: Zur Meßkontrolle dient ein Vierkanalschreiber der Firma Linseis, der folgende Signale aufzeichnet:

1. Die Gewichtsänderung der Probe;
2. die Probentemperatur (Ist - Temperatur);
3. die Solltemperatur der Probe;
4. die Stromstärke des Steuergerätes.

Mittels eines zusätzlich angeschlossenen Millivoltmeters wird die Thermospannung des unter der Probe befindlichen Thermoelements angezeigt.

3) Eichung der Magnetwaage

Bei der verwendeten Faraday-Methode befindet sich die zu vermessende Probe in einem inhomogenen Magnetfeld. Hierdurch wirkt auf die Probe eine Kraft F , aus der, wie weiter unten näher erläutert wird, die magnetische Grammsuszeptibilität χ_g berechnet werden kann:

$$F = \int_{H(z_1)}^{H(z_2)} \chi_V \cdot B \cdot \frac{dB}{dz} \cdot dV$$

(χ_V = Volumensuszeptibilität)

Durch die Formgebung der verwendeten Faraday-Polschuhe bleibt das Produkt $B \cdot \frac{dB}{dz}$ über einen kleinen Bereich der Höhe z annähernd konstant, wodurch sich die Gleichung zu

$$F = \chi_V \cdot B \cdot \frac{dB}{dz} \cdot V \text{ vereinfacht.}$$

Hieraus erhält man

$$\chi_g = \frac{\chi_V}{\rho} = F / m_{\text{Einw.}} \cdot B \cdot \frac{dB}{dz}$$

Um mit der Faraday-Waage auch schwach magnetische Proben messen zu können, was eine größere Füllhöhe des Probenröhrchens erfordert, wurde mittels einer Hallsonde (Firma Bruker, Digigauss 2; maximaler Fehler 1 %) die Abhängigkeit der Induktion B von der Höhe z bei 10 verschiedenen Stromstärken (5 A bis 14 A) gemessen. Hierzu wurde die Hallsonde an einer stabilen Aluminium-Plastik-Halterung, welche in z -Richtung sehr genau über eine Gewindestange verstellt werden kann (Ablesegenauigkeit besser als 0,1 mm), befestigt. Das Magnetfeld wurde in 1 mm-Schritten ausgemessen. Die erhaltenen Werte wurden rechnerisch durch das Polynom $B^2 = az^3 + bz^2 + cz + d$ angepaßt, wobei die Abweichungen bei maximal 1 % liegen. Abb. 18 zeigt die Abhängigkeit von B bezüglich der Höhe z für die üblicherweise verwendete Stromstärke von 14 Ampere sowie zum Vergleich auch für die Stromstärke von 6 Ampere. Der Fehler durch das verwendete mathematische Modell bezüglich des Kurvenverlaufs liegt im interessierenden Bereich bei kleiner als 0,02 %.

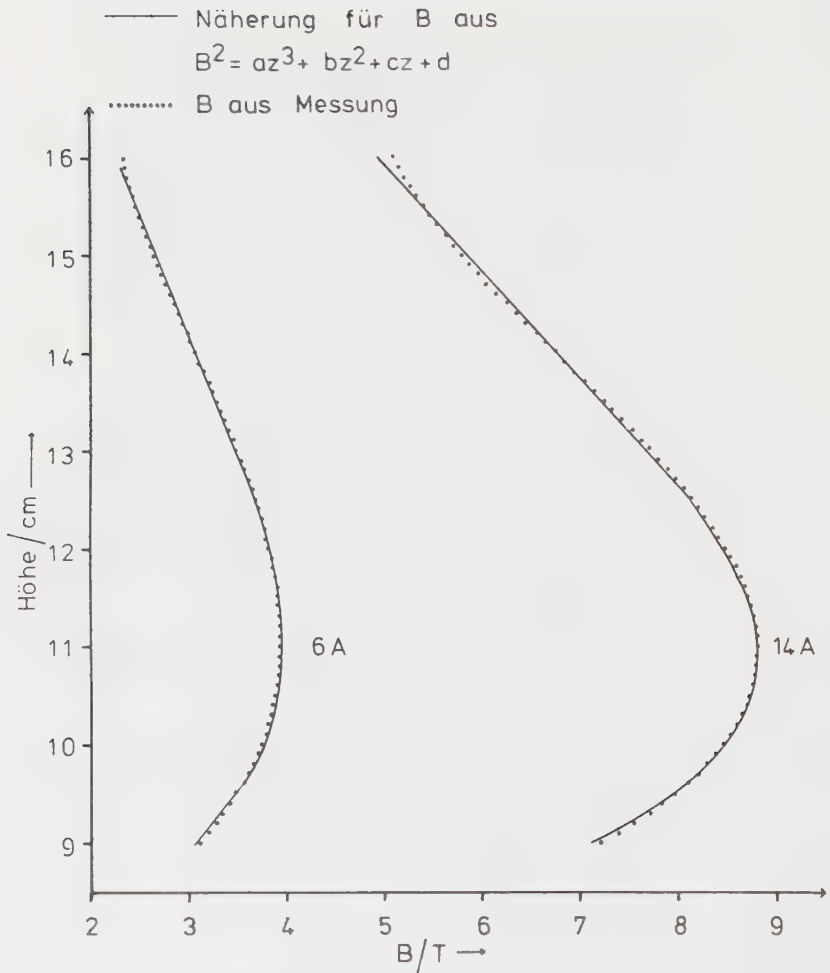


Abb.18: Abhängigkeit von B bezüglich der Höhe z

In Abb. 19 ist das Produkt $B \cdot \frac{dB}{dz}$ wiedergegeben.

Zum Verständnis ist zusätzlich zur Lage der Probe auch noch die Lage der verwendeten Faraday- Pol-
schuhe mit eingezeichnet:

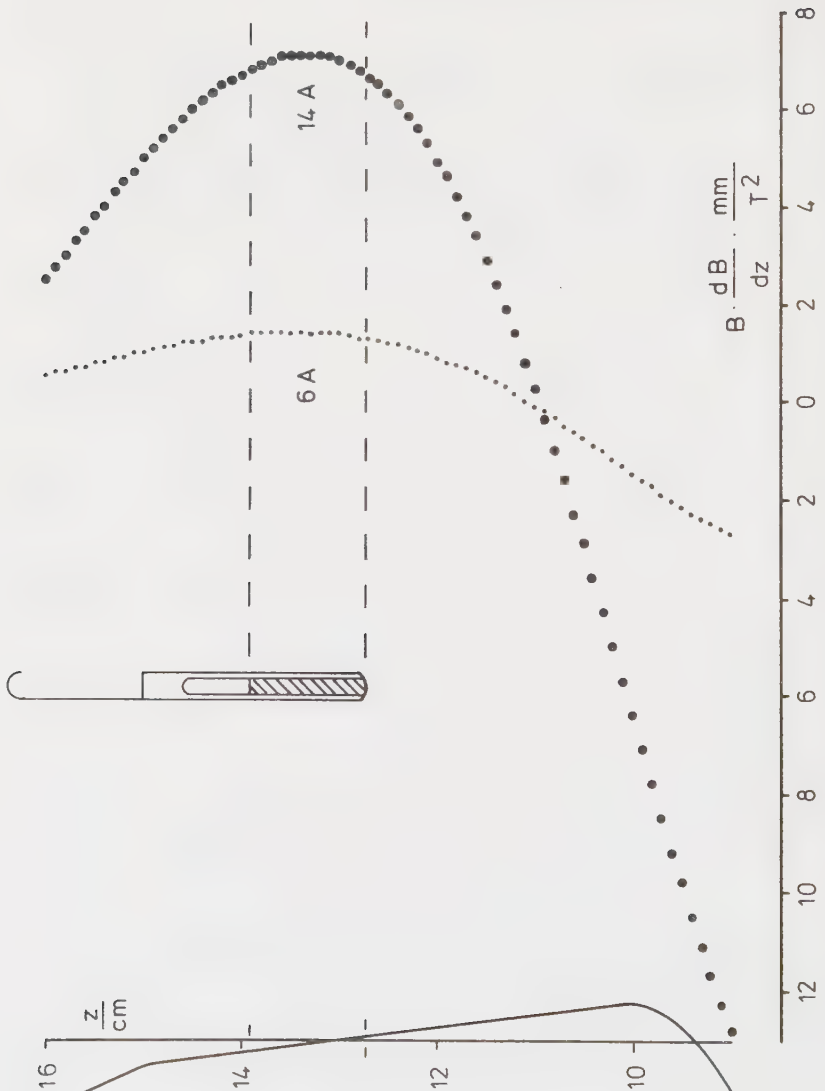


Abb. 19: $B \cdot \frac{dB}{dz}$ als Funktion der Höhe z

Wie ersichtlich, ist das Produkt $B \cdot dB/dz$ nur in der Umgebung des Parabelmaximums als konstant zu betrachten. Aufgrund der durch die Hallsonden-Messung bekannten Abhängigkeit des Produkts von der Höhe ist jedoch auch eine größere Füllhöhe möglich. Die Probenhalterung (Quarzköcher) mit Goldkette wurde in der Länge so konzipiert, daß bei einer Füllhöhe von ca. 12 mm die Probe symmetrisch im Maximum der Parabel hängt. Der Quarzköcher ist so dimensioniert, daß er dünnwandige Quarzröhrchen (Markröhrchen) mit einem Durchmesser bis 3 mm aufnehmen kann. Die Markröhrchen werden bei luftempfindlichen Substanzen an eine Umfüllapparatur für Pulverproben angesetzt, das Röhrchen dann unter Schutzgas gefüllt, anschließend evakuiert und dann wieder mit Argon gespült und abgeschmolzen (s. Abb. 20). Die zur Auswertung benötigte Masse der Probe ergibt sich aus Differenzwägungen.

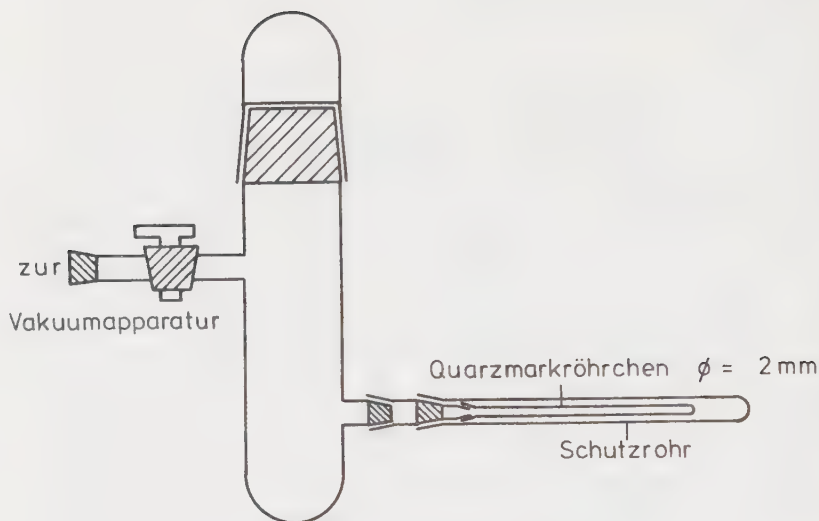


Abb. 20: Umfüllapparat mit Quarzröhrchen

Bei der Auswertung der Messungen müssen die diamagnetischen Anteile der die Probe umgebenden Glas- bzw. Quarzteile berücksichtigt werden. Hierfür wurde über den Tieftemperaturbereich (80 K bis 350 K) deren Diamagnetismus gemessen. Es zeigte sich keine durch Verunreinigung hervorgerufene Temperaturabhängigkeit im magnetischen Verhalten. Die durch diesen Diamagnetismus hervorgerufene Gewichtsänderung betrug bei 14 Ampere inklusive eines leeren Markröhrchens $-1,16 \text{ mg}$. Der durch das Markröhrchen hervorgerufene Beitrag liegt unter 1 ‰ , sodaß mögliche Qualitätsschwankungen keinen Ein-

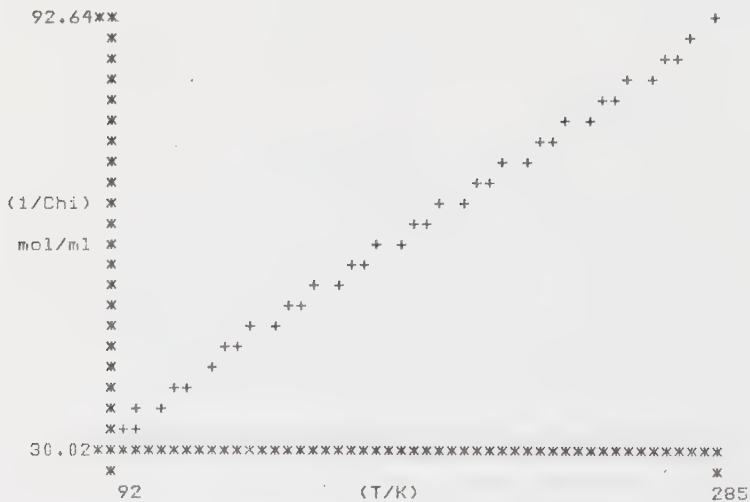
fluß auf die Messung haben.

Zur Auswertung der Magnetmessungen wurde ein Rechenprogramm "Magnet" erstellt, worüber alle magnetisch interessierenden Größen erhalten werden. In diesem Programm sind bereits Ausgleichsrechnungen mit Korrelationsbestimmungen eingeschlossen. Tests mit Proben bekannter Suszeptibilität (Hg Co (CNS)_4) sowie $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe (SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ergaben die jeweiligen Literaturwerte mit einer Abweichung von besser als 2 %, der Korrelationskoeffizient der Ausgleichsrechnung unter Annahme des Curie-Weiß-Gesetzes war jeweils mindestens 0,9996.

Das folgende Protokoll einer Eichmessung an einer Testsubstanz im Temperaturbereich von 92 K bis 285 K zeigt exemplarisch das paramagnetische Verhalten der Substanz $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe (SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. In der Tabelle entspricht "Chi korr" der auf ein Eisen bezogenen Grammsuszeptibilität χ_g ; "Chi molar" ist die auf ein Mol $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe (SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bezogene Molsuszeptibilität χ_{mol} ; "1/Chi" entspricht $1/\chi_{\text{mol}}$ und "Mue 2 korr" ist das nach dem Curie-Weiß-Gesetz berechnete μ_{eff} .

E I C H U N G

Einwaage	62	mg
Feldstaerke	6.99	KGauss
Molekulargewicht	391.85	
Molzahl	1	
Diamagn. Korrektur	1.26	mg



** Ergebnis der 1. Regressionsanalyse

A	=	3.2559E-01
B	=	2.6092E-01
Theta	=	-6.1710E-01 K
Korrelation	=	0.9998

Die Verbindung enthaelt 4.06 Elektronen.

(NH4)2 FE (SO4)2 * 6 H2O

T	Chi korr	Chi molar	1/Chi	Mue 2 (korr)
92	0.84993E-04	0.33307E-01	0.30624E+02	0.49670E+01
98	0.80041E-04	0.31364E-01	0.31884E+02	0.49736E+01
102	0.76555E-04	0.29998E-01	0.33335E+02	0.49618E+01
110	0.70628E-04	0.27754E-01	0.36031E+02	0.49551E+01
115	0.69289E-04	0.27151E-01	0.36831E+02	0.50105E+01
120	0.64675E-04	0.25421E-01	0.39337E+02	0.49520E+01
125	0.62156E-04	0.24357E-01	0.41056E+02	0.49467E+01
130	0.59625E-04	0.23363E-01	0.42802E+02	0.49402E+01
135	0.58537E-04	0.22938E-01	0.43596E+02	0.49878E+01
140	0.55526E-04	0.21758E-01	0.45960E+02	0.49466E+01
145	0.53987E-04	0.21155E-01	0.47271E+02	0.49635E+01
150	0.52063E-04	0.20401E-01	0.49018E+02	0.49572E+01
155	0.50365E-04	0.19736E-01	0.50670E+02	0.49560E+01
160	0.48667E-04	0.19070E-01	0.52437E+02	0.49494E+01
165	0.47219E-04	0.18503E-01	0.54046E+02	0.49505E+01
170	0.45833E-04	0.17962E-01	0.55674E+02	0.49507E+01
175	0.44512E-04	0.17438E-01	0.57345E+02	0.49490E+01
180	0.43303E-04	0.16968E-01	0.58934E+02	0.49508E+01
185	0.42012E-04	0.16463E-01	0.60744E+02	0.49435E+01
190	0.41130E-04	0.16117E-01	0.62048E+02	0.49568E+01
195	0.39953E-04	0.15655E-01	0.63876E+02	0.49490E+01
200	0.38979E-04	0.15274E-01	0.65471E+02	0.49504E+01
205	0.38029E-04	0.14901E-01	0.67107E+02	0.49502E+01
210	0.37123E-04	0.14547E-01	0.68744E+02	0.49500E+01
215	0.36240E-04	0.14201E-01	0.70419E+02	0.49485E+01
220	0.35381E-04	0.13864E-01	0.72131E+02	0.49458E+01
225	0.34633E-04	0.13571E-01	0.73687E+02	0.49485E+01
230	0.33931E-04	0.13296E-01	0.75210E+02	0.49521E+01
235	0.33164E-04	0.13003E-01	0.76904E+02	0.49501E+01
240	0.32505E-04	0.12737E-01	0.78510E+02	0.49509E+01
245	0.31894E-04	0.12498E-01	0.80015E+02	0.49548E+01
250	0.31283E-04	0.12258E-01	0.81578E+02	0.49568E+01
255	0.30717E-04	0.12036E-01	0.83081E+02	0.49605E+01
260	0.30061E-04	0.11779E-01	0.84895E+02	0.49550E+01
265	0.29606E-04	0.11602E-01	0.86193E+02	0.49645E+01
270	0.29042E-04	0.11380E-01	0.87873E+02	0.49628E+01
275	0.28544E-04	0.11185E-01	0.89406E+02	0.49654E+01
280	0.28023E-04	0.10981E-01	0.91067E+02	0.49645E+01
285	0.27543E-04	0.10795E-01	0.92638E+02	0.49657E+01

V. UNTERSUCHUNGEN AN PbO UNTER SAUERSTOFFDRUCK MITTELS DER HPTG

1) Darstellung und Charakterisierung der Ausgangs-
verbindungen

a) Darstellung von $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ mit röntgenographischer
Charakterisierung

PbO existiert in zwei Modifikationen, der gelben orthorhombischen Hochtemperaturmodifikation, welche oberhalb 762 K stabil ist und der Tieftemperaturmodifikation, dem roten PbO , welches in zwei Formen, der tetragonalen und der pseudotetragonalen Form mit verbreiterten Beugungslinien existiert [38]. Für Untersuchungen der Hochtemperatur-Modifikation wurden sowohl Blei(II)-oxid der Firma Merck als auch zwei weitere, nach unterschiedlichen Darstellungsverfahren erhaltene $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ -Proben verwendet. Die Tieftemperatur-Modifikation wurde durch Zersetzung von PbCO_3 bei 573 K im Vakuum (ca. 10^{-3} mbar) dargestellt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde das Produkt unter Argon aufbewahrt, da das so dargestellte $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ durch Absorption von CO_2 und H_2O seine Reaktionsfähigkeit verliert [11]. Alle verwendeten bzw. dargestellten Substanzen wurden mittels Guinier-Aufnahmen, Pulver-Diffraktometer-

aufnahmen, IR-, ESR- und magnetischer Messungen sowie naßchemisch charakterisiert bzw. analysiert. Guinier-Aufnahmen von frisch dargestelltem $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ zeigen verbreiterte, diffuse Reflexe. Nach ANDERSON und STERNS [11] besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Reaktivität von $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ und dessen diffusen Beugungslinien; die beiden Autoren konnten zeigen, daß die Reaktivität der Tieftemperaturmodifikation mit zunehmender Schärfe der Beugungslinien stark abnimmt. Tabelle 1 gibt die Auswertung einer Guinier-Aufnahme des aus PbCO_3 dargestellten $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ wieder.

Tabelle 1: Guinier-Aufnahme ($\lambda=154,05$ pm) von $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$

a = 397,9 pm ($2\sigma = 0,78$; $3\sigma = 0,96$)

c = 502,8 pm ($2\sigma = 1,11$; $3\sigma = 1,36$)

n	k	l	I_o	I_c	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$
0	0	1	1	0,5	2340	2347
1	0	1	100	100	6090	6095
1	1	0	58	31	7501	7495
0	0	2	24	11	9378	9389
1	0	2	1	1	13117	13137
2	0	0	29	17	14979	14991
1	1	2	37	29	16887	16884

h	k	l	I_o	I_c	$\sin^2 \Theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2 \Theta_c \cdot 10^5$
2	1	1	53	37	21073	21-35
2	0	2	17	13	24383	24330
1	0	3	22	14	24371	24873
2	1	2	1	0,5	28112	23127
1	1	3	2	1	28642	28621
2	2	0	14	6	29999	29981
3	0	1	14	9	36037	36076
3	1	0	16	8	37484	37476
0	0	4		2		37556
2	2	2	13	7	39365	39370
2	1	3	24	15	39864	39864

Die erhaltenen Gitterkonstanten stimmen gut mit Literaturwerten [12,39] überein.



Abb. 21: Guinier-Aufnahme von $PbO_{tetr.}$ A: SiO_2 ; B: $PbO_{tetr.}$

Es können alle Reflexe indiziert werden, die beobachteten und berechneten Intensitäten stimmen überein, das dargestellte $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ ist "guinierrein". Die chemische Analyse sowie die Oxidationswertbestimmung nach der BUNSEN - RUPP Methode [40] und magnetische Messungen geben keinen Hinweis auf Verunreinigungen.

b) Darstellung von $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ mit röntgenographischer Charakterisierung

Für die Untersuchungen an $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ wurde die Hochtemperaturmodifikation auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt:

1. Durch etwa zwanzigstündiges Tempern von PbCO_3 bei 370 K im Vakuum wurde $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ als feinkristallines Pulver erhalten.
2. Bei der zweiten Darstellungsmethode wurde nach Angaben von KEWESTROO und HUIZING [41] verfahren. Hierzu wurde Bleiacetat in konzentrierte Ammoniaklösung gegeben und etwa drei Stunden unter weiterem Einleiten von NH_3 bei ca. 360 K gerührt. Zu dem nach der Methode von HUGHES [42] gereinigten Bleiacetat wurden Spuren von Silizium (50 ppm) hinzugegeben, da ansonsten die gewünschte Reaktion nicht stattfand. Diese Abhängigkeit der Reaktion vom Siliziumgehalt

haben bereits KWESTROO, DE JONGE UND VROMANS 1966 ausführlich untersucht [43].

Beide Wege führten zu einem feinkristallinen gelben $\text{PbO}_{\text{orth.}}$. Verunreinigungen konnten durch die Guinier-Aufnahmen nicht festgestellt werden. Röntgenaufnahmen der Firma Merck zeigen ebenfalls keine Verunreinigungen, die etwas diffuseren Linien lassen jedoch auf eine schlechtere Kristallinität schließen (s. Abb. 22).

Tabelle 2: Guinier-Aufnahme ($\lambda=154,05$ pm) von $\text{PbO}_{\text{orth.}}$

a = 548,7 pm ($2\sigma = 0,33$; $3\sigma = 0,41$)

b = 474,9 pm ($2\sigma = 0,47$; $3\sigma = 0,57$)

c = 588,9 pm ($2\sigma = 0,33$; $3\sigma = 0,40$)

h	k	l	I_o	I_c	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$
0	0	1	11	6	1707	1711
1	0	1	5	2	3689	3681
1	1	1	100	100	6308	6312
0	0	2	42	20	6840	6842
2	0	0	49	23	7871	7883
1	0	2	2	0,3	8830	8813
2	0	1	2	0,4	9591	9593
0	2	0	33	15	10502	10522
1	1	2	5	2	11436	11443
0	2	1	2	0,6	12229	12232

h	k	l	I_o	I_c	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$
1	2	1	2	0,4	14203	14203
2	0	2	27	16	14721	14725
0	0	3	3	1,3	15406	15395
0	2	2	28	13	17371	17364
2	2	0	32	13	18408	18404
3	0	1	2	1	19455	19446
1	1	3	32	21	19993	19996
3	1	1	34	20	22074	22077
2	0	3	4	1,1	23289	23277
2	2	2	23	15	25263	25246
0	2	3	3	1,1	25925	25916
1	3	1	30	15	27364	27355
0	0	4		3		27391
3	2	1	2	0,9	29968	29968
4	0	0	7	2	31537	31530
1	1	4	9	2,6	31984	31969

Die erhaltenen Gitterkonstanten stimmen mit Literaturwerten [44] gut überein.



Abb. 22: Guinier-Aufnahme von PbO_{orth} . A: SiO_2 ; B: PbO_{orth} .

2) Differentialthermoanalytische Untersuchungen

a) Untersuchungen an $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$

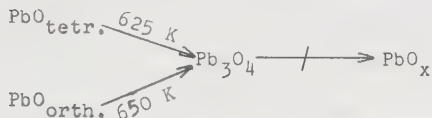
Tetragonales PbO wurde unter 1 bar Sauerstoffdruck mit 2 K/min bis 700 K aufgeheizt. Es nimmt unter diesen Bedingungen ab 628 K relativ schnell Sauerstoff auf. Das Endprodukt ist Pb_3O_4 , die Oxidation verläuft ohne Zwischenstufen. Beim weiteren Aufheizen zersetzt sich das gebildete Pb_3O_4 bei 883 K wieder zu orthorhombischem PbO , das eine Guinier-Aufnahme mit diffusen Reflexen ergibt. Bei 1120 K zeigt ein starker endothermer Wärmeeffekt den Schmelzpunkt von $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ an. Ein höherwertiges Bleioxid als $\text{PbO}_{1,33}$ wurde unter diesen Versuchsbedingungen nicht gefunden.

b) Untersuchungen an $\text{PbO}_{\text{orth.}}$

Gelbes, orthorhombisches PbO wurde unter den gleichen Bedingungen wie $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ aufgeheizt. Laut Gewichtskurve beginnt die vergleichsweise langsame Oxidation bei 647 K. Diese, selbst bei 850 K noch träge Reaktion verläuft wiederum ohne Zwischenstufen bis zu Pb_3O_4 . Die Zersetzungstemperatur des gebildeten Pb_3O_4 und die Schmelztemperatur von $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ stimmen im Rahmen der Genauigkeit sowohl mit den Ergebnissen aus dem

vorherigen Versuch als auch mit Literaturwerten [44] gut überein.

Unter den oben genannten Versuchsbedingungen bei 1 bar Sauerstoffdruck sind beide Blei(II)-oxide jeweils nur bis zu Pb_3O_4 oxidiert worden:



Eine weitergehende Oxidation zu einem höherwertigen PbO_x ($x > 1,33$) konnte nicht beobachtet werden.

In den nachfolgend beschriebenen HPTG-Versuchen wird untersucht, inwieweit durch Erhöhung des Sauerstoffdrucks der Zugang zu höherwertigen Bleioxiden ermöglicht wird. Durch vergleichende gravimetrische Wägungen in der HPTG sowohl unter dem jeweiligen Sauerstoffdruck als auch unter Normaldruck wird bei dieser Versuchsreihe routinemäßig die Beständigkeit der höherwertigen Bleioxide unter Normalbedingungen festgestellt. Zusätzlich wird das Ergebnis der HPTG-Messung durch Wägungen auf der Analysenwaage kontrolliert.

3) HPTG - Untersuchungen an $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ unter Sauerstoffdruck

Aufgrund der augenscheinlich höheren Reaktivität wurden die HPTG-Untersuchungen mit $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ durchgeführt, das durch die oben beschriebene Zersetzungsreaktion aus PbCO_3 dargestellt wurde (s. Seite 70).

Versuch I

P_{O_2}	:	100	bar
Einwaage ($\text{PbO}_{\text{tetr.}}$)	:	1062,23	mg
Temperaturprogramm	:	4	K/min
Endtemperatur	:	768	K
Papiervorschub	:	200	mm/h
Empfindlichkeit	:	50 mg	± Vollausschlag bei 250 mm Papierbreite

Bei der Proben­temperatur von 502 K findet eine starke Gewichtszunahme statt. Diese (stufenlose) Reaktion war nach eineinhalb Stunden beendet. Die Gewichtszunahme betrug bei der Wägung unter 100 bar Sauerstoffdruck 40 mg. Eine weitere Temperaturerhöhung bis 768 K brachte keine Gewichtsveränderung mit sich. Nach dreistündigem Tempern bei dieser Endtemperatur wurde mit 4 K/min abgekühlt. Hierbei zeigte sich ebenfalls keine Gewichtsänderung (s. Abb. 23, S. 85). Rückwägungen unter Normal-

druck ergaben eine Gewichtszunahme von 39,8 mg. Das unter Sauerstoffdruck dargestellte, höherwertige Bleioxid ist also auch unter Normalbedingungen beständig. Das erhaltene Produkt war äußerst feinkristallin und schwarz, nur in der obersten Schicht der Probensubstanz waren einige wenige rote Kristalle sichtbar. Die nach der Gewichtsänderung berechnete Bruttozusammensetzung ist $\text{PbO}_{1,554}$. Analysenergebnisse nach der BUNSEN-RUPP-Methode stimmen mit dem gravimetrisch bestimmten Wert überein:

1. Analyse: $\text{PbO}_{1,554}$

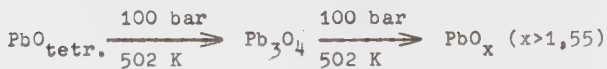
2. Analyse: $\text{PbO}_{1,555}$

3. Analyse: $\text{PbO}_{1,552}$

Sowohl von dem Substanzgemisch als auch von dem schwarzen Produkt wurden Guinier-Aufnahmen angefertigt. Die Röntgenaufnahme der Substanzmischung zeigt neben weiteren Reflexen die stärksten Reflexe von Pb_3O_4 (rote Substanz). Die dem Pb_3O_4 nicht zuzuordnenden Reflexe sind diffus und zeigen augenfällige Aufspaltungen. Aufnahmen von der nicht verunreinigten schwarzen Substanz zeigen keine Pb_3O_4 -Reflexe mehr. Bei der Mischung handelt es sich also um Reflexe von Pb_3O_4 und PbO_x ($\alpha\text{-PbO}_x$).

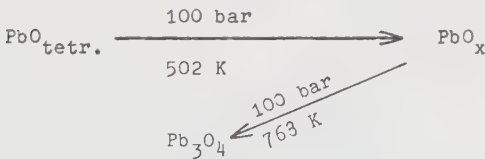
Im Gegensatz zu den DTA-Versuchen unter 1 bar Sauerstoffdruck entsteht als Hauptprodukt unter 100 bar Sauerstoffdruck ein schwarzes, höherwertiges Bleioxid (PbO_x ; $x > 1,55$). Da anhand der erhaltenen Gewichtskurve über das Zustandekommen des erhaltenen Substanzgemisches keine Aussage gemacht werden konnte, wurde versucht, durch Variation der Versuchsparameter Aufklärung über den Reaktionsweg zu erhalten. Bei dessen Kenntnis sollten sich dann die Bedingungen zur Darstellung der reinen PbO_x -Phase festlegen lassen. Es könnten die zwei folgend beschriebenen Reaktionswege zu dem erhaltenen Substanzgemisch führen:

- a) Das tetragonale PbO wird unter 100 bar Sauerstoffdruck zu Pb_3O_4 oxidiert, welches dann zu schwarzem PbO_x weiter reagiert. Diese zweite, weiterführende Oxidation muß aufgrund des beobachteten stufenlosen Verlaufs der Gewichtskurve sofort nach der Bildung von Pb_3O_4 einsetzen. Eine nicht quantitativ verlaufene Oxidation des Pb_3O_4 würde dann unter Annahme dieses Reaktionsweges das Auftreten von Pb_3O_4 erklären.



Ein längeres Tempern der Probe bei der gleichen Endtemperatur (768 K) sollte dann zu einer vollständigen Oxidation führen.

- b) Die zweite Möglichkeit ist die sofortige Reaktion zu schwarzem PbO_x ohne die Zwischenstufe Pb_3O_4 . In diesem Fall könnte das Auftreten von Pb_3O_4 mit einer bereits bei 100 bar Sauerstoffdruck und 768 K stattfindenden geringfügigen Zersetzung des PbO_x zu Pb_3O_4 erklärt werden. Dieser direkte Oxidationsweg wurde unter anderem bereits von REUTER [45] vermutet.



In diesem Fall sollte eine verkürzte Versuchsdauer zu einer Oxidation ohne Zersetzung führen. Zur Beantwortung dieser Fragestellung wurden weitere Versuche mit derselben Ausgangssubstanz ($\text{PbO}_{\text{tetr.}}$) durchgeführt.

Versuch II

Bis auf die Versuchsdauer (die Probe wurde weitere vier Stunden bei der Endtemperatur (768 K) getempert), blieben die Einstellparameter die gleichen wie im Ver-

such I. Der Reaktionsbeginn zeigt sich wiederum als starke Gewichtszunahme bei 500 K. Nach dem Abkühlen und anschließenden Entspannen des Drucks ist der überwiegende Teil der Probe wiederum schwarz, jedoch ist nach optischem Eindruck der Anteil an Pb_3O_4 erheblich gestiegen. Dies wird auch durch die vergleichsweise geringere Gewichtszunahme bestätigt. Sie betrug insgesamt 35,5 mg bei einer Einwaage von 1061,23 mg, was summarisch ein $\text{PbO}_{1,466}$ ergibt. Nachfolgende Analysen bestätigen diese formelle Zusammensetzung:

1. Analyse: $x = 1,454$

2. Analyse: $x = 1,456$

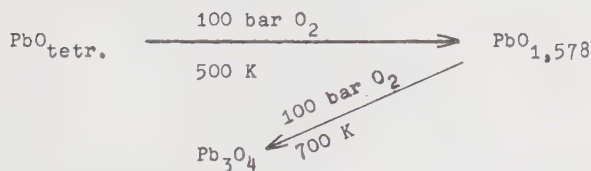
3. Analyse: $x = 1,459$

Das Ergebnis dieses Versuchs widerspricht dem unter a) beschriebenen Reaktionsweg, steht jedoch mit der Annahme b) im Einklang.

Versuch III

Zur Bestätigung des Reaktionsweges b) wurde wiederum von der gleichen Ausgangssubstanz 1010,19 mg $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ unter den bereits oben erwähnten Bedingungen aufgeheizt. Die Reaktionstemperatur lag diesmal bei 503 K. Die Gewichtszunahme betrug 41,9 mg, was einem $\text{PbO}_{1,578}$ entspricht. Nach Erreichen der Endtemperatur von 768 K wurde nur noch eine halbe Stunde bei dieser Temperatur

getempert. Die Probe war rein schwarz, Anteile von Pb_3O_4 waren nicht mehr zu beobachten, Guinier-Aufnahmen bestätigen diesen optischen Eindruck. Die Reflexe des Pb_3O_4 sind in dem Reflexmuster nicht mehr vorhanden. Es ist also möglich, $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ unter Sauerstoffdruck (100 bar) bei einer Temperatur von 500 K direkt zu schwarzem PbO_x mit $x = 1,578$ aufzuoxidieren. Bei höherer Temperatur (770 K) zerfällt dieses PbO_x jedoch langsam zu Pb_3O_4 . Andererseits scheint die Rückoxidation von Pb_3O_4 zu PbO_x bei tieferer Temperatur auch unter Sauerstoffdruck nicht stattzufinden, da beim langsamen Abkühlen keine Gewichtsänderung festzustellen ist. Das folgende Schema gibt die Versuchsergebnisse nochmals wieder:



Eine weitere Bestätigung des Reaktionsweges b) wird durch nachfolgend beschriebenen Versuch erreicht. Rotes $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ wird bei 1 bar Sauerstoffdruck und 700 K im Wägeautoklaven zu Pb_3O_4 oxidiert. Dieses frisch hergestellte Pb_3O_4 (1134,4 mg) wurde dann unter 100 bar

Sauerstoffdruck mit 4K/min aufgeheizt und beim Erreichen der Endtemperatur (770 K) kurzfristig getempert. Es zeigte sich keine Gewichtszunahme unter den vorgegebenen Bedingungen. Auch erneutes Tempern unter 100 bar Sauerstoffdruck über mehrere Tage bei tieferer Temperatur (600 K) führte zu keiner weiteren Sauerstoffaufnahme. Alle Proben zeigen nur die Reflexe von Pb_3O_4 . Es ist also nicht möglich, unter diesen Bedingungen Pb_3O_4 zu einem höherwertigen Bleioxid zu oxidieren. Dies bestätigt, daß der Prozeß $\text{PbO}_x \rightleftharpoons \text{Pb}_3\text{O}_4$ nicht reversibel verläuft. Der auf Seite 81 angegebene Reaktionsweg kann somit als gesichert angesehen werden; Die Oxidation von $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ zu PbO_x verläuft nicht über Pb_3O_4 .

Abb. 23 zeigt exemplarisch für alle Messungen unter Druck in der HPTG den Kurvenverlauf:

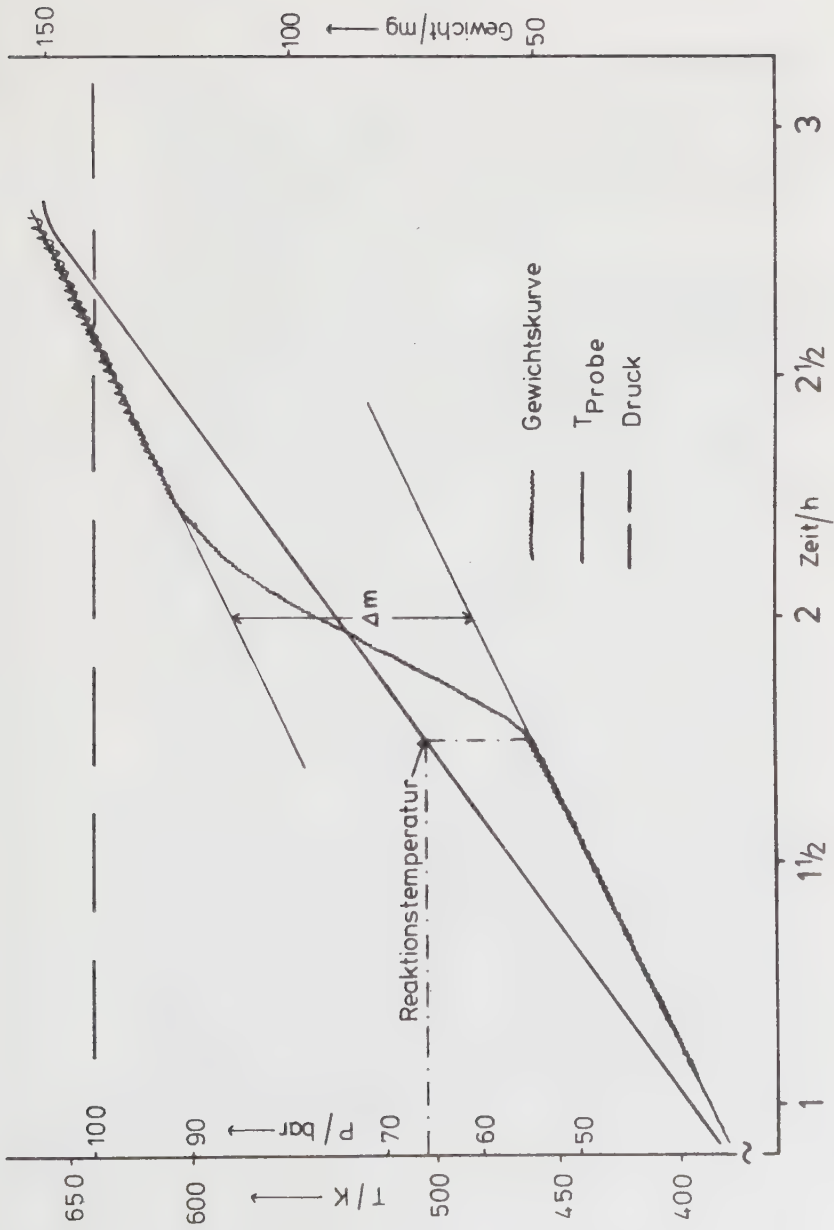


Abb. 23: Oxidation von $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ in der HPTG unter 100 bar Sauerstoffdruck

Erläuterungen zur Abb.23

Da bei konstantem Druck (z.B. 100 bar) gewogen wird, zeigt die Gewichtskurve aufgrund der sinkenden Gasdichte bei steigender Temperatur bereits ohne Reaktion an der Probe einen Anstieg. Wird, wie es in allen HPTG-Untersuchungen der Fall ist, ein lineares Temperaturprogramm gefahren, so ist die scheinbare Gewichtsänderung ebenfalls linear. Dieser "Grundlinie" überlagert sich bei Reaktionen an der Probe die eigentliche Gewichtsänderung. Die reale Gewichtszunahme (Δm) ergibt sich dann als Abstand der beiden Parallelen (s. Abb. 23). Bei Drücken ab 20 bar wird trotz Filterung des TG-Signals bei höheren Temperaturen ein durch die Konvektion des jeweiligen Mediums hervorgerufenen Rauschen sichtbar, wodurch sich die Empfindlichkeit der Wägung bis zu einem Faktor 5 (bei 250 bar) verschlechtert.

4) Röntgenographische Charakterisierung von PbO_x

Die Versuche I bis III zeigen, daß es möglich ist, tetragonales PbO unter Sauerstoffdruck und erhöhter Temperatur zu einem schwarzen PbO_x mit $x \approx 1,58$ aufzuoxidierten. Dieses so dargestellte PbO_x ist unter Normalbedingungen beständig. Sowohl der Farbe als auch der Zusammensetzung nach könnte es sich bei diesem Oxid um das von BYSTRÖM [12] beschriebene α - PbO_x mit $x \approx 1,48-1,59$ handeln, das er durch vorsichtiges Zersetzen von β - PbO_2

bzw. durch eine sehr langsame Oxidation von $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ bei 1 bar Sauerstoffdruck erhielt. Dieses $\alpha\text{-PbO}_x$ soll nach Vorschlag von BYSTRÖM monoklin kristallisieren mit folgenden Gitterparametern:

$a = 380 \text{ pm}$; $b = 560 \text{ pm}$; $c = 380 \text{ pm}$ sowie $\beta = 88,7^\circ$

Unter Berücksichtigung auch der schwachen Beugungslinien gelangt BYSTRÖM anhand von Pulveraufnahmen zu einer Überstruktur mit einer verdoppelten a - und b -Achse sowie einer verdreifachten c -Achse. Als Raumgruppe schlägt er $\text{Pa}(\text{C}_s^2)$ vor. Die Kristalldaten lauten somit:

Gitterkonstanten: $a = 772 \text{ pm}$

$b = 1081 \text{ pm}$

$c = 2292 \text{ pm}$

Zellvolumen : $1920 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Formeleinheiten : $Z = 48$

Dichte : $d_{\text{röntg}} = 9,64 \text{ g/cm}^3$

: $d_{\text{pyk}} = 9,61 \text{ g/cm}^3$

Zum Vergleich dieses Strukturvorschlags mit den Röntgenaufnahmen des oben beschriebenen PbO_x wurde mit den von BYSTRÖM angegebenen Atomlagen [44] eine Intensitätsrechnung durchgeführt; die berechneten Intensitäten mit den entsprechenden $\sin^2\theta$ -Werten sind in Tabelle 3 zusammen mit den beobachteten Werten der PbO_x -Phase ($x = 1,578$) aufgeführt.

Die folgenden Atom-Punktlagen wurden für die Intensitätsrechnung verwendet:

	x	y	z		x	y	z
Pb ₁	0,24	0,00	-0,01	Pb ₂₅	0,74	0,00	0,99
Pb ₂	0,24	0,00	0,49	Pb ₂₆	0,74	0,00	0,49
Pb ₃	0,26	0,50	0,01	Pb ₂₇	0,76	0,50	0,01
Pb ₄	0,26	0,50	0,51	Pb ₂₈	0,76	0,50	0,51
Pb ₅	0,22	0,50	-0,17	Pb ₂₉	0,72	0,50	0,83
Pb ₆	0,22	0,50	0,33	Pb ₃₀	0,72	0,50	0,33
Pb ₇	0,25	0,50	0,17	Pb ₃₁	0,75	0,50	0,17
Pb ₈	0,25	0,50	0,67	Pb ₃₂	0,75	0,50	0,67
Pb ₉	0,25	0,00	-0,17	Pb ₃₃	0,75	0,00	0,83
Pb ₁₀	0,25	0,00	0,33	Pb ₃₄	0,75	0,00	0,33
Pb ₁₁	0,28	0,00	0,17	Pb ₃₅	0,78	0,00	0,17
Pb ₁₂	0,28	0,00	0,67	Pb ₃₆	0,78	0,00	0,67
Pb ₁₃	0,47	0,25	-0,08	Pb ₃₇	0,97	0,75	0,92
Pb ₁₄	0,47	0,25	0,42	Pb ₃₈	0,97	0,75	0,42
Pb ₁₅	0,00	0,25	-0,08	Pb ₃₉	0,50	0,75	0,92
Pb ₁₆	0,00	0,25	0,42	Pb ₄₀	0,50	0,75	0,42
Pb ₁₇	0,53	0,25	0,08	Pb ₄₁	0,03	0,75	0,08
Pb ₁₈	0,53	0,25	0,58	Pb ₄₂	0,03	0,75	0,58
Pb ₁₉	0,00	0,25	0,08	Pb ₄₃	0,50	0,75	0,08
Pb ₂₀	0,00	0,25	0,59	Pb ₄₄	0,50	0,75	0,59
Pb ₂₁	0,00	0,25	0,25	Pb ₄₅	0,50	0,75	0,25
Pb ₂₂	0,00	0,25	-0,25	Pb ₄₆	0,50	0,75	0,75
Pb ₂₃	0,50	0,25	0,25	Pb ₄₇	1,00	0,75	0,25
Pb ₂₄	0,50	0,25	-0,25	Pb ₄₈	1,00	0,75	0,75

	x	y	z		x	y	z
0 ₁	0,00	0,13	0,00	0 ₃₂	0,50	0,38	-0,33
0 ₂	0,50	0,38	0,00	0 ₃₃	0,25	0,13	-0,42
0 ₃	0,25	0,13	0,08	0 ₃₄	0,25	0,38	-0,42
0 ₄	0,25	0,38	0,08	0 ₃₅	-0,25	0,13	-0,42
0 ₅	-0,25	0,13	0,08	0 ₃₆	-0,25	0,38	-0,42
0 ₆	-0,25	0,38	0,08	0 ₃₇	0,50	0,87	0,00
0 ₇	0,00	0,38	0,17	0 ₃₈	0,75	0,87	0,08
0 ₈	0,50	0,13	0,17	0 ₃₉	1,00	0,62	0,00
0 ₉	0,25	0,13	0,25	0 ₄₀	0,75	0,62	0,08
0 ₁₀	0,25	0,38	0,25	0 ₄₁	0,25	0,87	0,08
0 ₁₁	-0,25	0,13	0,25	0 ₄₂	0,25	0,62	0,08
0 ₁₂	-0,25	0,38	0,25	0 ₄₃	0,50	0,62	0,17
0 ₁₃	0,00	0,13	0,33	0 ₄₄	1,00	0,87	0,17
0 ₁₄	0,50	0,38	0,33	0 ₄₅	0,75	0,87	0,25
0 ₁₅	0,25	0,13	0,42	0 ₄₆	0,75	0,62	0,25
0 ₁₆	0,25	0,38	0,42	0 ₄₇	0,25	0,87	0,25
0 ₁₇	0,25	0,13	0,42	0 ₄₈	0,25	0,62	0,25
0 ₁₈	-0,25	0,38	0,42	0 ₄₉	0,50	0,87	0,33
0 ₁₉	0,00	0,38	0,50	0 ₅₀	1,00	0,62	0,33
0 ₂₀	0,50	0,13	0,50	0 ₅₁	0,75	0,87	0,42
0 ₂₁	0,25	0,13	-0,08	0 ₅₂	0,75	0,62	0,42
0 ₂₂	0,25	0,38	-0,08	0 ₅₃	0,25	0,87	0,42
0 ₂₃	-0,25	0,13	-0,08	0 ₅₄	0,25	0,62	0,42
0 ₂₄	-0,25	0,38	-0,08	0 ₅₅	0,50	0,62	0,50
0 ₂₅	0,00	0,38	-0,17	0 ₅₆	1,00	0,87	0,50
0 ₂₆	0,50	0,13	-0,17	0 ₅₇	0,75	0,62	0,92
0 ₂₇	0,25	0,13	-0,25	0 ₅₈	0,75	0,87	0,92
0 ₂₈	0,25	0,38	-0,25	0 ₅₉	0,25	0,87	0,92
0 ₂₉	-0,25	0,13	-0,25	0 ₆₀	0,25	0,62	0,92
0 ₃₀	-0,25	0,38	-0,25	0 ₆₁	0,50	0,62	0,83
0 ₃₁	0,00	0,13	-0,33	0 ₆₂	1,00	0,87	0,83

	x	y	z		x	y	z
O ₆₃	0,75	0,87	0,75	O ₆₈	1,00	0,62	0,67
O ₆₄	0,75	0,62	0,75	O ₆₉	0,75	0,87	0,58
O ₆₅	0,25	0,87	0,75	O ₇₀	0,75	0,62	0,58
O ₆₆	0,25	0,62	0,75	O ₇₁	0,25	0,87	0,58
O ₆₇	0,50	0,87	0,67	O ₇₂	0,25	0,62	0,58

Nach BYSTRÖM leitet sich die Struktur des $\alpha\text{-PbO}_x$ vom Fluoritgitter (CaF_2) ab, wobei etwa $1/4$ aller Anionenleerstellen unbesetzt bleiben. Die Fehlordnung einiger Ionen und Leerstellen im Anionengitter ist der Grund für die geringere Symmetrie und für die größere Elementarzelle.

A
B



Abb. 24: Guiner-Aufnahme von $\alpha\text{-PbO}_x$ A: SiO_2 ; B: $\alpha\text{-PbO}_x$

Tabelle 3: Gunier-Aufnahme ($\lambda=154,05$ pm) von PbO_x

a = 774,4 pm ($2\sigma = 0,02$; $3\sigma = 0,39$)

b = 1086,3 pm ($2\sigma = 0,21$; $3\sigma = 0,26$)

c = 2301,4 pm ($2\sigma = 0,11$; $3\sigma = 0,13$)

$\beta = 89,01^\circ$ ($2\sigma = 0,02$; $3\sigma = 0,03$)

h	k	l	I_o	I_c	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$
0	1	2	5	0,4	949	951
0	0	4	1	0,3	1779	1793
0	1	4	1	0,5	2291	2296
2	0	0	0,5	0,3	3944	3958
2	2	0	100	100	5964	5969
0	2	6	99	99	6051	6045
2	2	2	1	1	6362	6372
0	1	8	4	1	7662	7674
2	0	6	34	25	7854	7849
0	4	0	56	27	8043	8044
2	0	-6	40	25	8143	8131
0	3	8	8	1	11687	11696
2	3	8	4	0,5	15462	15470
2	4	6	50	33	15887	15898
2	4	-6	49	32	16156	16175
4	2	4	1	1	19458	19453
4	2	-4	1	1	19819	19822

h	k	l	I_o	I_c	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$
4	2	6	19	14	21601	21602
2	2	12	21	15	21845	21829
2	6	0		17		22056
0	6	6	51	17	22127	22134
4	2	-6		14		22155
2	2	-12	19	15	22403	22382
4	4	0	20	11	23892	23878
0	4	12	21	11	24173	24180
4	0	12	8	5	31415	31416
0	3	0	10	6	32188	32177
4	0	-12	8	5	32514	32522

Die berechneten Gitterkonstanten sowie der Winkel β stimmen gut mit den von BYSTRÖM angegebenen Werten überein. Der Vergleich von beobachteten und berechneten Intensitäten zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung (s. Abb. 25). Es zeigt sich, daß die nach den angegebenen Daten berechneten Intensitäten für das α - PbO_x nahezu unabhängig vom Sauerstoff sind. Rechnungen mit reinen Blei-Lagen ohne Sauerstoff-Lagen führen zu einem fast identischen Profil. Dies ist aufgrund des hohen Atomgewichts von Blei durchaus zu erwarten. Die röntgenogra-

phischen Auswertungen der Probe zeigen dennoch eindeutig, daß das unter Sauerstoffdruck dargestellte $\text{PbO}_{1,578}$ mit dem bereits bekannten $\alpha\text{-PbO}_x$ von BYSTRÖM identisch ist.

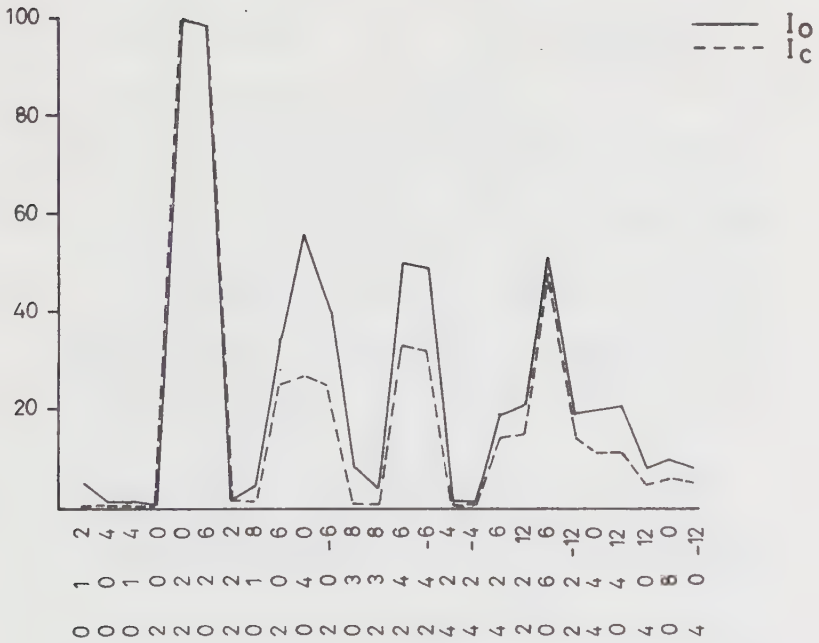


Abb. 25: Intensitätsdiagramm von monoklinem $\alpha\text{-PbO}_x$,
 $\text{Cu K}\alpha_1$ - Strahlung

5) Bestimmung der Reaktionsdaten bei der Oxidation von $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck

a) Oxidation von $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ in der HPTG bei Sauerstoffdrücken von 5 bis 200 bar

Wie die Versuche I bis IV zeigen, ist es unter Sauerstoffdruck möglich, von $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ bei einer definierten Reaktionstemperatur zu $\alpha\text{-PbO}_x$ mit $x = 1,58$ zu gelangen. Ein Vergleich der Reaktionstemperaturen bei 100 bar zeigt, daß die Reproduzierbarkeit gut ist (500 K, 502 K, 503 K). In den nachfolgend beschriebenen Versuchen wurde die Oxidation von $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ bei O_2 -Drücken von 5 bis 200 bar Sauerstoff mittels der HPTG thermogravimetrisch verfolgt. Hierdurch können genaue Aussagen über die Druckabhängigkeit des Reaktionsbeginns unter Sauerstoff gewonnen werden, wodurch sich die optimalen Darstellungsparameter von $\alpha\text{-PbO}_x$ bei beliebigen Sauerstoffdrücken abschätzen lassen. Durch die damit mögliche schnelle Präparation größerer Substanzmengen werden weitere Untersuchungen in dem System Blei - Sauerstoff ermöglicht.

Versuch V

P_{O_2}	:	200	bar
Einwaage ($PbO_{tetr.}$)	:	1061,23	mg
Temperaturprogramm	:	4	K/min
Endtemperatur	:	550	K
Papiervorschub	:	200	mm/h
Empfindlichkeit	:	50	mg = Vollausschlag

Rotes, tetragonales PbO wurde unter diesen Bedingungen bis zur Endtemperatur von 550 K mit 4K/min aufgeheizt. Bei 491 K tritt eine sehr starke Gewichtszunahme auf, die bereits nach einer halben Stunde beendet ist. Rückwägungen unter Normaldruck bestätigen die Gewichtszunahme von insgesamt 67,5 mg, was der Zusammensetzung $PbO_{1,58}$ entspricht. Oxidationsbestimmungen des erhaltenen schwarzen $\alpha-PbO_x$ bestätigen diesen Wert:

1. Analyse: $x = 1,579$
2. Analyse: $x = 1,577$
3. Analyse: $x = 1,581$

Diese Druckerhöhung auf 200 bar Sauerstoff führte erwartungsgemäß zu einem Reaktionsbeginn bei tieferer Temperatur (491 K statt 502 K bei 100 bar O_2), sowie zu einer beschleunigten Reaktion. Das Reaktionsprodukt war mit den aus den Versuchen bei 100 bar Sauerstoffdruck erhaltenen Substanzen identisch. Die Röntgenre-

flexe waren aufgrund der tieferen Endtemperatur sehr diffus. Zum Überprüfen der Reaktion auf Vollständigkeit wurde das Reaktionsprodukt weitere drei Stunden bei der Endtemperatur von 550 K getempert. Sowohl Wägungen unter Druck in der HPTG als auch unter Normaldruck mit der Analysenwaage zeigten keine weitere Gewichtszunahme. Auch weiteres Tempern bei höherer Temperatur (773 K) führte zu keiner Änderung des Sauerstoffgehalts. Die Analysenergebnisse ergeben im Rahmen der Fehlergrenze den gleichen Wert:

4. Analyse: $x = 1,578$

5. Analyse: $x = 1,574$.

Zudem zeigt sich, daß das $\alpha\text{-PbO}_x$ bei der zuletzt eingestellten Temperatur von 775 K unter 200 bar Sauerstoffdruck noch stabil ist, während sich bei 100 bar bei diesen Temperaturen bereits eine leichte Gewichtsabnahme bemerkbar gemacht hatte (s. Versuch I).

Gunier-Aufnahmen der nachgetemperten Probe zeigen wiederum nur Reflexe von $\alpha\text{-PbO}_x$, wobei diese aufgrund der höheren Temperatur beim Nachtempern weniger diffus sind.

Versuch VI

P_{O_2}	:	146	bar
Einwaage ($PbO_{tetr.}$)	:	1158,23	mg
Temperaturprogramm	:	4	K/min
Endtemperatur	:	628	K
Papiervorschub	:	200	mm/h
Empfindlichkeit	:	50 mg	± Vollausschlag

Unter den oben genannten Bedingungen beginnt bei 494 K eine starke Gewichtszunahme, die nach etwa einer Stunde beendet war. Sie betrug 48,3 mg, woraus die Zusammensetzung $PbO_{1,582}$ resultiert. Das Reaktionsprodukt war wiederum schwarz, die chemische Analyse bestätigt die gravimetrisch ermittelte Zusammensetzung für PbO_x :

1. Analyse: $x = 1,580$
2. Analyse: $x = 1,579$
3. Analyse: $x = 1,582$

Versuch VII

P_{O_2}	:	70	bar
Einwaage ($PbO_{tetr.}$)	:	832,62	mg
Temperaturprogramm	:	4	K/min
Endtemperatur	:	598	K
Papiervorschub	:	200	mm/h
Empfindlichkeit		50 mg	± Vollausschlag

Bei den folgenden Versuchen wurde zur Druckkontrolle das bereits besprochene Heise - Manometer mit in das System angeschlossen. Die Probe wurde bei diesem Versuch nach beendeter Reaktion noch 14 Stunden bei der relativ niedrigen Endtemperatur (598 K) getempert. Die Reaktionstemperatur betrug bei dem eingestellten Sauerstoffdruck 505 K. Es wurde ein schwarzes α - PbO_x mit $x = 1,578$ erhalten.

Versuch VIII

P_{O_2}	:	54	bar
Einwaage ($PbO_{tetr.}$)	:	1273,74	mg
Temperaturprogramm	:	4	K/min
Endtemperatur	:	773	K
Papiervorschub	:	200	mm/h
Empfindlichkeit	:	50 mg	± Vollausschlag

Die Reaktionstemperatur lag unter diesen Bedingungen bei 509 K, die Gewichtszunahme entspricht $\text{PbO}_{1,55}$. Der etwas geringere Sauerstoffgehalt der erhaltenen schwarzen Probe ist durch die relativ hohe Endtemperatur von 773 K zu erklären, da man sich bei dieser hohen Temperatur bereits unterhalb der "Gleichgewichtskurve" $\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \alpha\text{-PbO}_x$ im Gebiet des Pb_3O_4 befindet. Der "Gleichgewichtsdruck" liegt bei dieser Temperatur bei 100 bar Sauerstoffdruck (s. Versuch I bis III). Es treten dennoch keine Pb_3O_4 -Keime auf. Dies ist mit der nur kurzen Temperzeit (10 Minuten) bei der Maximaltemperatur zu erklären, wodurch noch einmal bestätigt wird, daß die Zersetzung von $\alpha\text{-PbO}_x$ zu Pb_3O_4 eine langsame Reaktion ist, die ohne Pb_3O_4 -Keime gehemmt ist. Die Analysen bestätigen den geringeren Sauerstoffgehalt:

1. Analyse: $x = 1,539$

2. Analyse: $x = 1,545$

3. Analyse: $x = 1,544$

Versuch IX

P_{O_2}	:	39	bar
Einwaage ($PbO_{tetr.}$)	:	1287,62	mg
Temperaturprogramm	:	4	K/min
Endtemperatur	:	593	K
Papiervorschub	:	200	mm/h
Empfindlichkeit	:	50 mg	± Vollausschlag

Bei diesem Druck verläuft die Oxidation bereits merklich langsamer, der Reaktionsbeginn liegt bei 515 K, die Reaktion ist nach etwa zweieinhalb Stunden beendet, das Produkt ist wiederum schwarz. Nach der Rückwägung resultiert ein $PbO_{1,58}$. Die Analysen ergeben:

1. Analyse: $x = 1,575$
2. Analyse: $x = 1,579$
3. Analyse: $x = 1,580$

Versuch X

P_{O_2}	:	28	bar
Einwaage ($PbO_{tetr.}$)	:	617,75	mg
Temperaturprogramm	:	4	K/min
Endtemperatur	:	593	K
Papiervorschub	:	200	mm/h
Empfindlichkeit	:	50 mg	± Vollausschlag

Da bei diesem Sauerstoffdruck die Reaktion gegen Ende bereits sehr langsam verläuft, wurde das Reaktionsprodukt zur möglichst quantitativen Oxidation insgesamt sechs Stunden bei der Endtemperatur getempert. Der Reaktionsbeginn selber konnte bei dem vorherrschenden Sauerstoffdruck bei 523 K noch gut bestimmt werden. Die chemischen Analysen des erhaltenen schwarzen $\alpha-PbO_x$ stimmen wiederum gut mit dem gravimetrisch bestimmten Wert von 1,574 überein:

1. Analyse: $x = 1,573$
2. Analyse: $x = 1,570$
3. Analyse: $x = 1,570$

Versuch XI

P_{O_2}	:	16	bar
Einwaage ($PbO_{tetr.}$)	:	582,75	mg
Temperaturprogramm	:	4	K/min
Endtemperatur	:	593	K
Papiervorschub	:	200u.100	mm/h
Empfindlichkeit	:	50 mg	± Vollausschlag

Mit diesem Versuch sollte ein weiterer Parameter zur Auftragung der Druck - Temperaturabhängigkeit der Oxidation erhalten werden. Der Reaktionsbeginn lag bei 530 K, die chemischen Analysen ergaben:

1. Analyse: $x = 1,575$
2. Analyse: $x = 1,575$

Versuch XII

P_{O_2}	:	10	bar
Einwaage ($PbO_{tetr.}$)	:	537,07	mg
Temperaturprogramm	:	4	K/min
Endtemperatur	:	573	K
Papiervorschub	:	200u.100	mm/h
Empfindlichkeit	:	10 mg	± Vollausschlag

Da bereits beim vorigen Versuch das Erkennen des Reaktionsbeginns mit Schwierigkeiten verbunden war, wurde der Empfindlichkeitsbereich der Waage um den Faktor Fünf erhöht. Die bei 538 K beginnende Reaktion benötigte bis zur vollständigen Oxidation zu $\alpha\text{-PbO}_x$ ca. 4 Stunden; nach den Analyseergebnissen war die Reaktion vollständig:

1. Analyse: $x = 1,577$
2. Analyse: $x = 1,579$

Versuch XIII

P_{O_2}	:	7	bar
Einwaage ($\text{PbO}_{\text{tetr.}}$)	:	518,62	mg
Temperaturprogramm	:	4	K/min
Endtemperatur	:	573	K
Papiervorschub	:	200u.50	mm/h
Empfindlichkeit	:	10 mg	± Vollausschlag

Wie nach den beiden letzten Versuchen zu erwarten war, lief der Reaktionsbeginn sehr schleppend an, sodaß eine exakte Temperaturangabe des Reaktionsbeginns (ca. 552 K $\pm$ 10 K) nicht möglich ist.

Versuch XIV

P_{O_2}	:	5	bar
Einwaage ($PbO_{tetr.}$)	:	401,44	mg
Temperaturprogramm	:	4	K/min
Endtemperatur	:	573	K
Papiervorschub	:	200u.50	mm/h
Empfindlichkeit	:	10 mg	± Vollausschlag

Im letzten Druckversuch dieser Serie wurde die Reaktionstemperatur zu $563\text{ K} \pm 15\text{ K}$ bestimmt. Die Probe wurde insgesamt zwölf Stunden bei der Endtemperatur getempert. Selbst nach dieser Zeit nimmt das Gewicht immer noch geringfügig zu. Aufgrund dessen und der sich immer schwieriger gestaltenden Bestimmung des Reaktionsbeginns führen Versuche mit noch niedrigeren Sauerstoffdrücken zu keinem weiteren Informationsgewinn. Die Versuchsreihe wurde deshalb an dieser Stelle beendet.

b) Auswertung

In dieser Versuchsreihe wurde $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ bei Drücken von von 5 bar bis 200 bar Sauerstoff thermogravimetrisch untersucht, die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurde zusätzlich analytisch mittels der BUNSEN-RUPP-Methode überprüft. Der Verlauf der TG-Kurve zeigt in allen HPTG-Versuchen eine stufenlose Oxidation von $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ zu einem schwarzen PbO_x an. Bis auf Versuch VIII wurde trotz unterschiedlicher Endtemperaturen immer das gleiche Produkt mit einem $x \approx 1,58$ erhalten, die Reaktionsbedingungen lagen also jeweils oberhalb der "Gleichgewichtsbedingungen". Röntgenographische Auswertungen weisen darauf hin, daß das erhaltene PbO_x mit dem von BYSTRÖM mit einem Strukturvorschlag belegten $\alpha\text{-PbO}_x$ identisch ist. Die Reaktionszeit der Oxidation kann durch Erhöhung des Sauerstoffdrucks von mehr als zwölf Stunden bei fünf bar auf eine halbe Stunde bei zweihundert bar Sauerstoffdruck verkürzt werden (s. Abb. 26).

Zum besseren Verständnis ist bei den fünf Kurven (200 bar; 100 bar; 50 bar; 28 bar sowie 5 bar Sauerstoffdruck) die durch die Temperaturerhöhung hervorgerufene lineare Gewichtszunahme (s.S. 86) zeichnerisch nicht berücksichtigt worden.

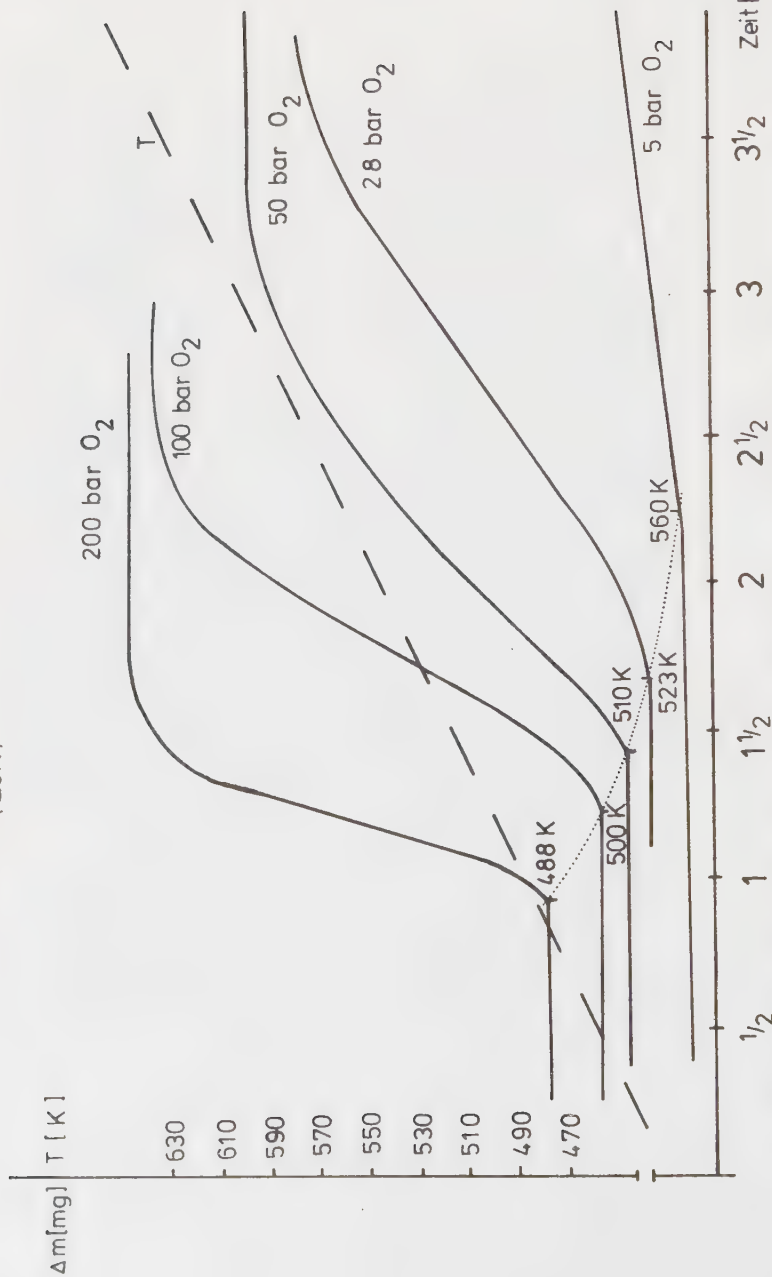
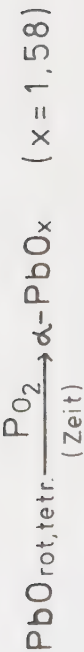


Abb. 26: Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs vom Sauerstoffdruck für die Oxidation von

$\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ in der HPTG

In den Versuchen I bis IV konnte gezeigt werden, daß der Reaktionsverlauf zur Bildung von $\alpha\text{-PbO}_x$ aus $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ nicht über Pb_3O_4 als Zwischenphase verläuft. Pb_3O_4 bildet sich erst bei höherer Temperatur als Zersetzungsprodukt von $\alpha\text{-PbO}_x$. Besonders Versuch VIII zeigt, daß diese Zersetzung jedoch gehemmt ist, da sich erst Pb_3O_4 -Keime bilden müssen, bevor die Reaktion in Gang kommt. Hierdurch ist es möglich, $\alpha\text{-PbO}_x$ kurzfristig weit über seine Zersetzungstemperatur zu erhitzen, bevor es zerfällt.

Die Druckabhängigkeit der Reaktionstemperatur konnte ab 10 bar auf ± 5 K bestimmt werden. Unabhängig vom Druck (ab 10 bar) führt die Oxidation jeweils zu dem schwarzen $\alpha\text{-PbO}_x$ mit $x = 1,579 \pm 0,002$, womit die obere Phasengrenze von $\alpha\text{-PbO}_x$ eindeutig festgelegt ist. Beim Auftragen der Reaktionstemperatur in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck erhält man die in Abb. 27 dargestellte Funktion:

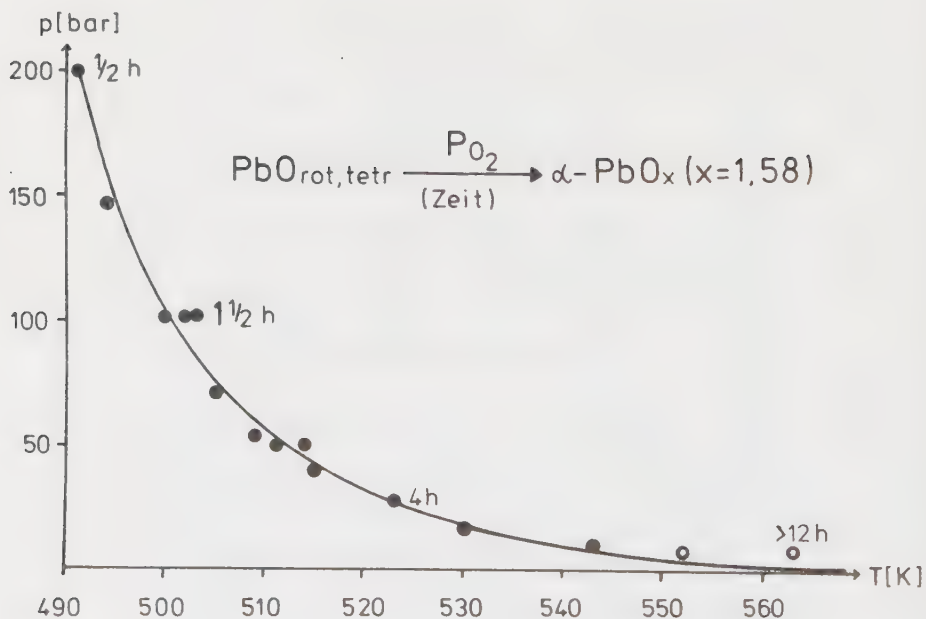


Abb. 27: Abhängigkeit der Reaktionstemperatur vom Sauerstoffdruck für obige Oxidation

Durch Logarithmieren von p erhält man aus dieser Funktion beim Auftragen gegen $1/T$ eine Gerade (s. Abb. 28).

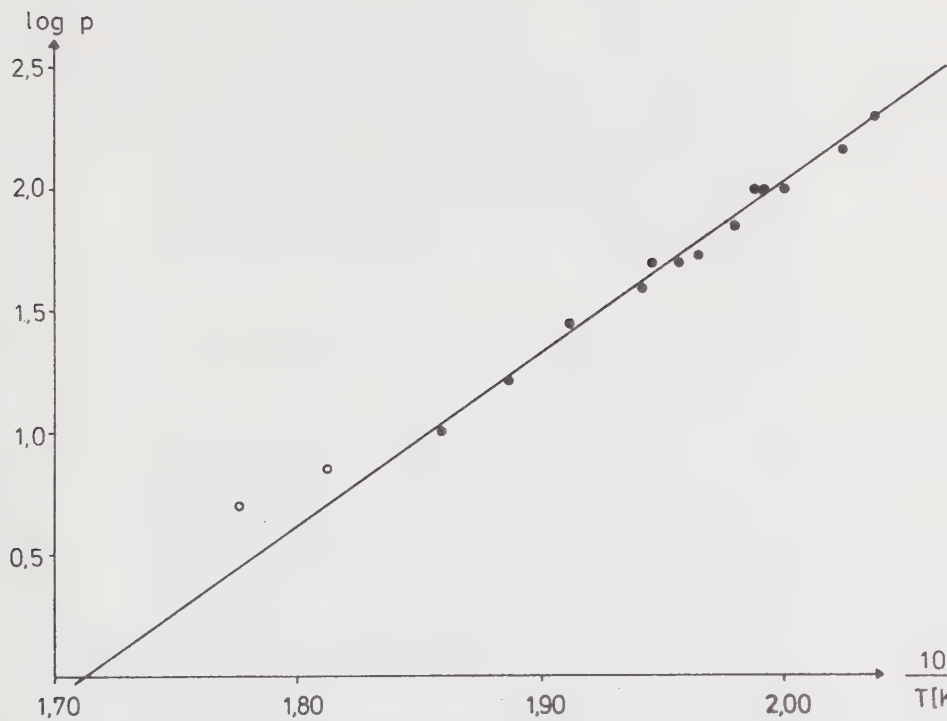
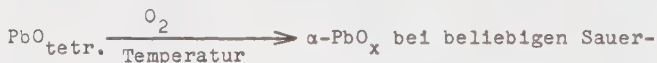


Abb. 28: Abhängigkeit der Reaktionstemperatur vom Sauerstoffdruck (logarithmische Darstellung)

Der Verlauf der Meßdaten läßt darauf schließen, daß das System Blei - Sauerstoff bei niedrigen Sauerstoffdrücken von 7 bar bzw. 5 bar bereits zu träge ist, um eine genaue Reaktionstemperatur angeben zu können.

Diese beiden Meßwerte wurden bei der nachfolgenden Regressionsanalyse nicht mit berücksichtigt. Die lineare Regression ergibt eine Steigung von 6103,31; einen Ordinatenabschnitt von -12,18 ; die Korrelation liegt bei 0,9957. Unter Einbezug des Meßwertes mit 7 bar Sauerstoffdruck beträgt die Korrelation 0,9932, nimmt man noch den letzten Meßwert hinzu (5 bar), so ergibt sich eine Korrelation von 0,9921.

Anhand dieser Meßdaten ist es nun möglich, auf die optimalen Darstellungsparameter für die Reaktion



stoffdrücken zu interpolieren. Bei einem Sauerstoffdruck von 1 bar (DTA-Bedingungen) ergibt sich z.B. als Darstellungstemperatur 583 K. Die Versuche bei den niedrigen Sauerstoffdrücken (10 bar bis 5 bar) zeigen jedoch bereits, daß man bei 1 bar nur mit einer sehr langsamen Reaktion zu rechnen hat. Des weiteren muß für eine erfolgreiche Präparation, z.B. in der DTA, die thermische Stabilität von $\alpha\text{-PbO}_x$ untersucht

werden, da die ermittelte Reaktionstemperatur für 1 bar Sauerstoffdruck eventuell bereits oberhalb der Zersetzungstemperatur von $\alpha\text{-PbO}_x$ liegt. In den folgenden Versuchsreihen wurde aufgrund dessen die Stabilität von $\alpha\text{-PbO}_x$ bei hohen Temperaturen unter Sauerstoffdrücken von 0,21 bar bis 100 bar in der HPTG untersucht. Hierdurch sollte nicht nur die noch unbekannte "Gleichgewichtskurve" im Teilsystem $\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \alpha\text{-PbO}_x$ ermittelt werden, auch erste thermodynamische Berechnungen bezüglich dieser Reaktion sollten unter vereinfachenden Annahmen durchgeführt werden.

VI. HPTG - UNTERSUCHUNGEN AN $\alpha\text{-PbO}_x$

- 1) Zersetzung von $\alpha\text{-PbO}_x$ bei Sauerstoffdrücken
von 1 bar bis 100 bar

Für die nachfolgend beschriebenen HPTG-Untersuchungen an $\alpha\text{-PbO}_x$ unter Sauerstoffdruck wurden Proben aus den Oxidationsversuchen V bis XII (Seite 95 bis 102) verwendet.

Versuch XV

P_{O_2}	:	100	bar
Einwaage ($\alpha\text{-PbO}_x$)	:	312,23	mg
Endtemperatur	:	1000	K
Temperaturprogramm	:	4	K/min
Papiervorschub	:	200	mm/h
Empfindlichkeit	:	50 mg	± Vollausschlag

312,23 mg $\alpha\text{-PbO}_x$ wurden mit 4K/min bis zur Endtemperatur kontinuierlich unter 100 bar Sauerstoffdruck aufgeheizt. Bei 769 K zeigt der Verlauf der Gewichtskurve eine leichte Abnahme an, die mit steigender Temperatur schneller verläuft. Interessanterweise ist diese Abnahme nicht kontinuierlich, es deutet sich vielmehr eine Zwischenstufe an. Die Probe wurde bei der Endtemperatur (1000 K) noch eine Stunde ge-

tempert, ohne daß eine weitere Gewichtsänderung feststellbar war. Das erhaltene Produkt war rot, nach dem Gewichtsverlust ($\Delta m = 5,45$ mg) berechnet sich ein $PbO_{1,328}$ (Pb_3O_4). Chemische Analysen sowie eine Guinier-Aufnahme bestätigen das Vorliegen von reinem Pb_3O_4 . Der Gewichtskurve nach zu urteilen, war die Zersetzung von $\alpha-PbO_x$ ($x=1,579$) nicht direkt zu Pb_3O_4 verlaufen, sondern über ein Zwischenprodukt. In den folgenden Untersuchungen sollte durch Variation des Sauerstoffdrucks, der Aufheizrate sowie der Endtemperatur das Zwischenprodukt näher charakterisiert werden.

Versuch XVI

P_{O_2}	:	50	bar
Einwaage ($\alpha-PbO_x$)	:	563,17	mg
Endtemperatur	:	793	K
Papiervorschub	:	200	mm/h
Empfindlichkeit	:	10 mg	± Vollausschlag

In diesem Versuch zeigt der Verlauf der TG - Kurve bei 743 K eine Gewichtsabnahme ($\Delta m = 9,7$ mg), bei der die Stufe bereits ausgeprägter verläuft. Die Wägung unter Druck zeigt jedoch, daß wiederum nur reines Pb_3O_4 als Endprodukt erhalten wurde. Der Verlauf der Gewichtskurve bei 50 bar Sauerstoffdruck ist in Abb. 29 dargestellt.

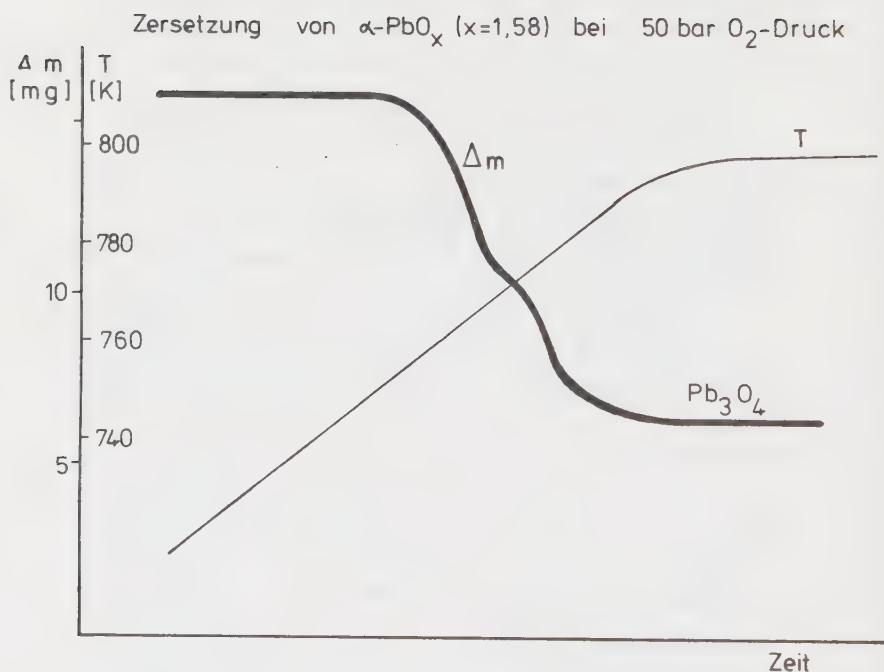


Abb. 29: Verlauf der Zersetzungskurve bei 50 bar Sauerstoffdruck

Der nicht waagerechte Verlauf der Zwischenstufe zeigt, daß sich das unter den vorgegebenen Versuchsbedingungen bildende Zwischenprodukt langsam weiter zu Pb_3O_4 zersetzt, wodurch die Darstellung der reinen neuen Zwischenphase erschwert wird.

Versuch XVII

P_{O_2}	:	16,4	bar
Einwaage ($\alpha\text{-PbO}_x$)	:	321,58	mg
Temperaturprogramm	:	2	K/min
Endtemperatur	:	723	K
Papiervorschub	:	200	mm/h
Empfindlichkeit	:	10 mg	± Vollausschlag

In diesem Versuch wurde beim ersten Einschwenken der Gewichtskurve die Probe möglichst rasch abgekühlt. Die Zersetzungstemperatur von $\alpha\text{-PbO}_x$ liegt bei diesem Sauerstoffdruck bei 701 K (s. Abb. 30).

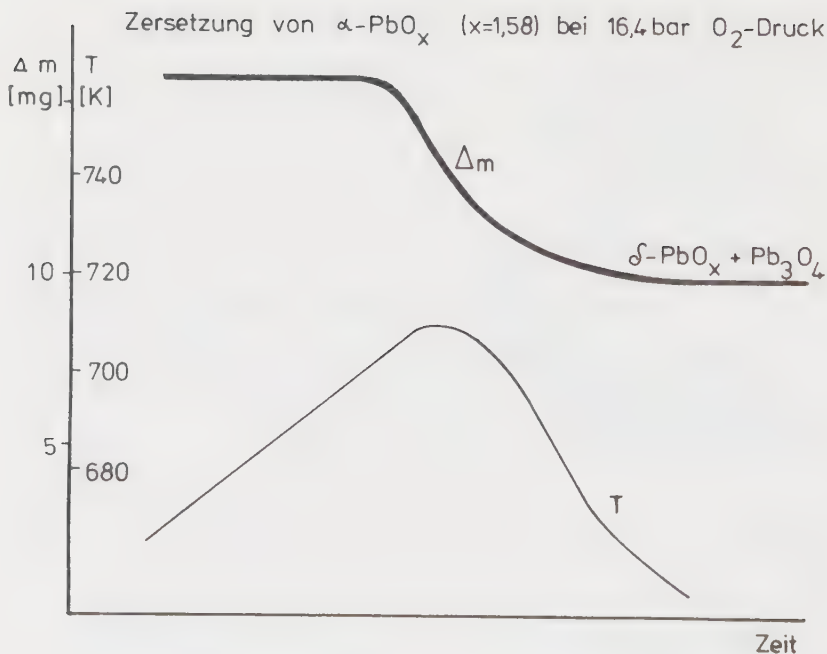


Abb. 30: Verlauf der Zersetzungskurve bei 16,4 bar
Sauerstoffdruck

Die erhaltene Probe bestand, soweit man dies mikroskopisch differenzieren konnte, aus zwei Phasen, einem hellroten Pb_3O_4 sowie einer zweiten Phase (dunkelrot). Guinier-Aufnahmen bestätigten dies. Neben diffusen Beugungslinien, die dem Pb_3O_4 zuzuordnen sind, treten

weitere, zur neuen Phase gehörende Reflexe auf. Es war also noch nicht gelungen, die Zwischenphase rein darzustellen.

Versuch XVIII

P_{O_2}	:	10	bar
Einwaage ($\alpha\text{-PbO}_x$)	:	289,23	mg
Temperaturprogramm	:	2	K/min
Endtemperatur	:	691	K
Papiervorschub	:	200	mm/h
Empfindlichkeit	:	10 mg	$\hat{=}$ Vollausschlag

In diesem Versuch wurde die Temperatur der äußeren Heizung der HPTG sofort beim Erkennen der ersten Gewichtszunahme (673 K) gestoppt, sodaß die Endtemperatur bei 691 K lag. Die Zersetzung verlief aufgrund dieser niedrigen Endtemperatur langsam, das Einsinken der Gewichtskurve war dementsprechend schwer zu erkennen (s. Abb. 31).

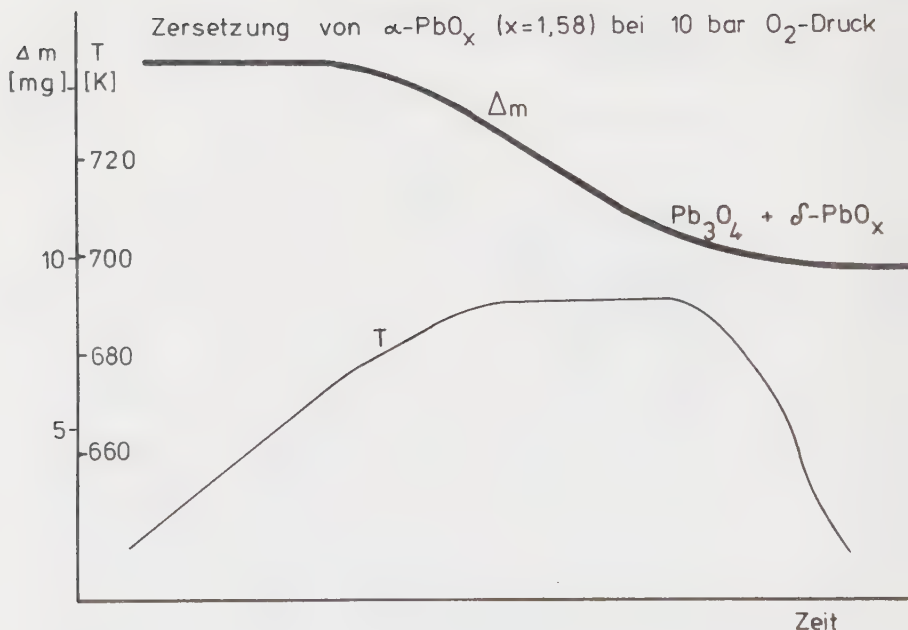


Abb. 31: Verlauf der Zersetzungskurve bei 10 bar
Sauerstoffdruck

Die erhaltene Probe war wiederum ein Substanzgemisch, wobei der Anteil an Pb_3O_4 gestiegen war. Für die Bildung von Pb_3O_4 scheint also die Endtemperatur nicht von so entscheidender Bedeutung wie die Reaktionsdauer zu sein. Eine schnellere Zersetzung von $\alpha\text{-PbO}_x$ bei etwas höherer Temperatur könnte dementsprechend vorteilhafter sein.

Versuch XIX

P_{O_2}	:	7	bar
Einwaage ($\alpha\text{-PbO}_x$)	:	343,84	mg
Temperaturprogramm	:	2u.3	K/min
Endtemperatur	:	720	K
Papiervorschub	:	200	mm/h
Empfindlichkeit	:	10 mg	± Vollausschlag

Die Zersetzung von $\alpha\text{-PbO}_x$ beginnt bei 668 K, die weitere Temperaturerhöhung bis 720 K wurde mit 8 K/min gefahren. Beim Erreichen der Endtemperatur wurde sodann möglichst rasch abgekühlt (s. Abb. 32).

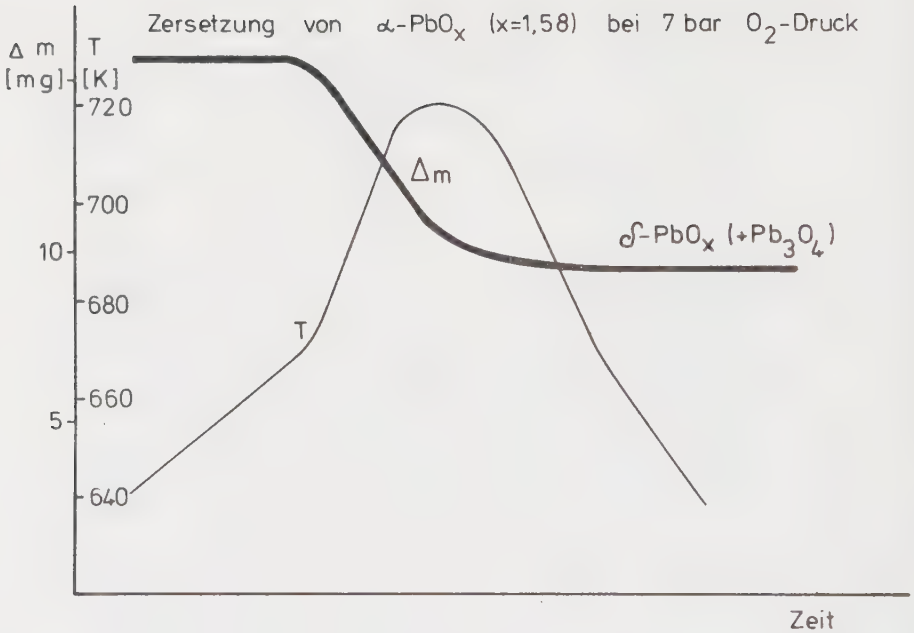


Abb. 32: Verlauf der Zersetzungskurve bei 7 bar
Sauerstoffdruck

Das erhaltene Produkt war dieses Mal nahezu einphasig. Nur einige hellrote Pb_3O_4 -Kriställchen in der obersten Schicht des Produkts waren sichtbar. Guinier-Aufnahmen der hier vorliegenden Substanz zeigen weder Pb_3O_4 - noch $\alpha\text{-PbO}_x$ -Reflexe, sondern ein neues, charakteristisches Muster. Chemische Analysen der neuen zie-

gelroten Bleioxid-Phase führten zu folgenden Werten:

1. Analyse: $x = 1,421$

2. Analyse: $x = 1,420$

3. Analyse: $x = 1,421$

Man hat es offensichtlich mit einer neuen (bei den angegebenen Versuchsbedingungen bereits metastabilen) Bleioxidphase zu tun. Dieses PbO_x ($x=1,42$) ist sowohl von der Farbe als auch röntgenographisch eindeutig von der Ausgangsverbindung ($\alpha\text{-PbO}_x$, $x=1,53$) unterscheidbar (s. Abb. 33). Dieses ziegelrote Bleioxid wird im Folgenden als $\delta\text{-PbO}_x$ bezeichnet.

A
B

Abb. 33: Guinier-Aufnahme von $\delta\text{-PbO}_x$ A: SiO_2 ; B: $\delta\text{-PbO}_x$

In Tabelle 4 sind die $\sin^2\theta$ -Werte sowie die nach dem inneren Standard (SiO_2) korrigierten $\sin^2\theta$ -Werte ($\sin^2\theta_{\text{kor.}}$) mit den beobachteten Intensitäten von $\delta\text{-PbO}_x$ aufgelistet.

Tabelle 4: Guinier-Aufnahme ($\lambda=154,05$ pm) von $\delta\text{-PbO}_x$

2θ (grad)	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{korr.}} \cdot 10^5$	I_o
27,84	5787	5795	100
28,10	5894	5902	86
32,42	7793	7802	72
46,31	15462	15475	33
46,57	15627	15640	72
47,03	15919	15933	28
55,12	21407	21426	55
55,56	21723	21742	28
57,70	23282	23302	20
58,29	23719	23739	13
68,10	31351	31378	16
74,74	36840	36872	18
75,04	37093	37125	23
75,41	37405	37437	18
77,18	38906	38940	19
77,60	39263	39297	15

Versuch XX a

P_{O_2}	:	5	bar
Einwaage (α - PbO_x)	:	311,47	mg
Temperaturprogramm	:	2	K/min
Endtemperatur	:	703	K
Papiervorschub	:	200	mm/h
Empfindlichkeit	:	10 mg	± Vollausschlag

Mit diesem Versuch sollte ein weiterer Meßpunkt bezüglich der Zersetzungstemperatur von α - PbO_x erhalten werden. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug wiederum 2 K/min. Unter diesen Bedingungen liegt die Zersetzungstemperatur bei 645 K. Als Hauptprodukt wurde aufgrund der langsamen Reaktionsdauer Pb_3O_4 erhalten.

Versuch XX b

P_{O_2}	:	5	bar
Einwaage (α - PbO_x)	:	298,19	mg
Temperaturprogramm	:	8	K/min
Endtemperatur	:	730	K
Papiervorschub	:	500	mm/h
Empfindlichkeit	:	10 mg	± Vollausschlag

In diesem Versuch galt es, bei gleichem Sauerstoffdruck durch eine schnellere Temperaturerhöhung die Zwischen-Phase $\delta\text{-PbO}_x$ rein darzustellen. Hierzu wurde eine neue Probe ($\alpha\text{-PbO}_x$) von Beginn an mit 8 K/min aufgeheizt. Beim Erreichen der Zwischenstufe wurde sofort abgekühlt (s. Abb. 34)

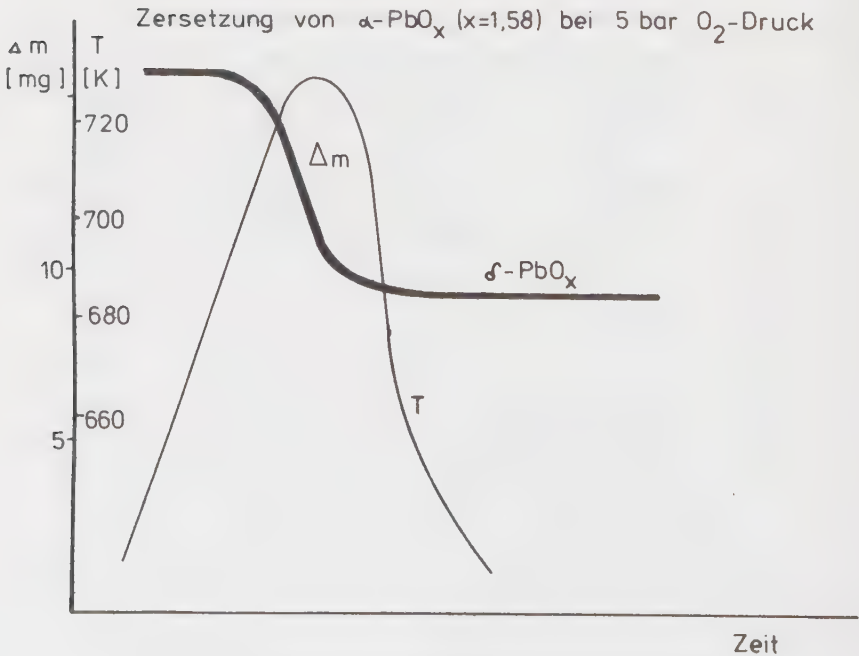


Abb. 34: Verlauf der Zersetzungskurve bei 5 bar Sauerstoffdruck

Mikroskopische Untersuchungen der ziegelroten Bleioxidphase zeigten, daß ein homogenes Pulver vorlag, Pb_3O_4 -Keime waren nicht sichtbar. Im Gegensatz zu Versuch XX a wurde also reines $\delta\text{-PbO}_x$ erhalten, wobei laut Gewichtskurve das x wiederum bei 1,42 lag. Chemische Analysen stimmen hiermit überein.

1. Analyse: $x = 1,44$
2. Analyse: $x = 1,42$
3. Analyse: $x = 1,45$

Auch Guinier-Aufnahmen zeigen ausschließlich die Reflexe von $\delta\text{-PbO}_x$.

Es bestätigt sich also, daß das bei der Herstellungstemperatur bereits metastabile $\delta\text{-PbO}_x$ ($x=1,42$) nur in einer schnellen Reaktion bei relativ hohen Temperaturen darstellbar ist. Die weitergehende Zersetzung ist augenscheinlich von der Bildungsgeschwindigkeit der Pb_3O_4 -Keime abhängig. Für die nachfolgenden weiteren Untersuchungen an der neuen Bleioxid-Phase wurde mehrmals $\delta\text{-PbO}_x$ durch Zersetzung von in der HPTG dargestellten $\alpha\text{-PbO}_x$ - Proben mit $x = 1,58$, präpariert.

Versuch XXI

P_{O_2}	:	1	bar
Einwaage (α - PbO_x)	:	231,56	mg
Temperaturprogramm	:	2	K/min
Endtemperatur	:	700	K
Papiervorschub	:	200	mm/h
Empfindlichkeit	:	1 mg	± Vollausschlag

Die Stabilität von α - PbO_x bei 1 bar Sauerstoffdruck wurde vergleichenderweise sowohl in der HPTG als auch in der DTA untersucht. In beiden Fällen wurden die oben aufgeführten Einstellparameter eingehalten. Die Zersetzungstemperaturen stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein (597 K in der HPTG; 584 K in der DTA).

Versuch XXII

Als letzter Versuch in dieser Serie zur Erstellung der "Gleichgewichtsdaten" von α - PbO_x ($x=1,58$) wurde α - PbO_x an der Luft in der DTA sowie in der HPTG zersetzt. Die Zersetzungstemperatur liegt in der DTA bei 546 K, in der HPTG bei 551 K. In beiden Fällen wurde aufgrund der Temperaturerhöhung von nur 2 K/min Pb_3O_4 neben δ - PbO_x erhalten.

2) Thermodynamische Auswertung

Trägt man die Zersetzungstemperaturen von $\alpha\text{-PbO}_x$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck in ein P/T - Diagramm ein, so ergibt sich folgendes Bild:

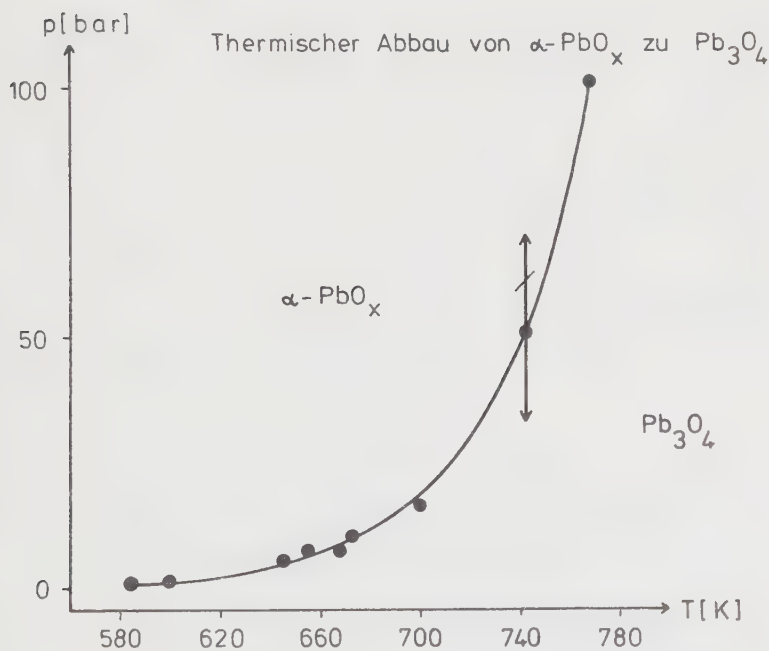
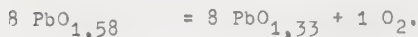


Abb. 35: Thermischer Abbau von $\text{PbO}_{1,58}$ bei Sauerstoffdrücken von 100 bar bis 0,21 bar

Unter der Annahme, daß die Zersetzungstemperatur nahe der Gleichgewichtstemperatur liegt, gilt:



Für dieses Reaktionsgleichgewicht läßt sich folgende thermodynamische Bedingung formulieren:

$$8\mu_{\text{PbO}_{1,58}(\text{s})} = 8\mu_{\text{PbO}_{1,33}(\text{s})} + \mu_{\text{O}_2}.$$

Mit

$$\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^{\circ} + R T \ln p_{\text{O}_2}$$

und

$$\mu_{\text{PbO}_{1,58}(\text{s})} \approx \mu_{\text{PbO}_{1,58}(\text{s})}^{\circ} \quad \text{sowie}$$

$$\mu_{\text{PbO}_{1,33}(\text{s})} \approx \mu_{\text{PbO}_{1,33}(\text{s})}^{\circ} \quad \text{erhält man}$$

$$8\mu_{\text{PbO}_{1,58}(\text{s})}^{\circ} = 8\mu_{\text{PbO}_{1,33}(\text{s})}^{\circ} + \mu_{\text{O}_2}^{\circ} + R T \ln p_{\text{O}_2} \quad \text{bzw.}$$

$$- R T \ln p_{\text{O}_2} = 8\mu_{\text{PbO}_{1,33}(\text{s})}^{\circ} + \mu_{\text{O}_2}^{\circ} - 8\mu_{\text{PbO}_{1,58}(\text{s})}^{\circ} \equiv \Delta G^{\circ}$$

Da in der Versuchsreihe jeweils mit konstantem Sauerstoffdruck gearbeitet wurde und als Reaktionsprodukt nur ein einziges Gas entsteht, erhält man also die einfache thermodynamische Gleichung:

$$\Delta G^{\circ} = - R T \ln p_{O_2} = \Delta H_T^{\circ} - T \cdot \Delta S_T^{\circ}$$

(GIBBS - HELMHOLTZ - Gleichung)

Hieraus ergibt sich durch Umformen die Geradengleichung mit $R = 1,986 \text{ cal/K mol}$

$$\log p_{O_2} = - \frac{\Delta H_T^{\circ}}{4,574} \cdot 1/T + \frac{\Delta S_T^{\circ}}{4,574}$$

Aus der in Abb. 35 dargestellten Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur des $\alpha\text{-PbO}_x$ vom Sauerstoffdruck ist hiernach also in der Darstellungsweise von $\log p_{O_2}$ gegen $1/T$ ein linearer Verlauf zu erwarten. Aus der Steigung der Geraden läßt sich ΔH_T° , aus dem Ordinatenabschnitt ΔS_T° berechnen. Durch lineare Regression ergibt sich die Geradengleichung zu:

$$\log p_{O_2} = - 4960 \cdot 1/T + 8,367$$

mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,997.

In Abb. 36 ist der Verlauf der Geraden wiedergegeben.

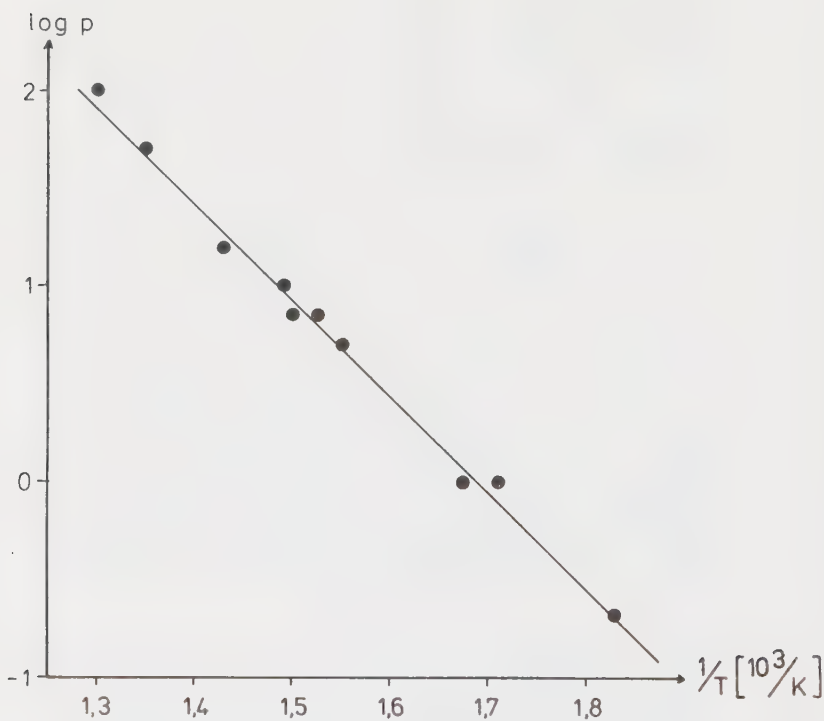


Abb. 36: Thermischer Abbau von $\text{PbO}_{1,58}$ bei Sauerstoffdrücken von 100 bar bis 0,21 bar (halblogarithmische Darstellung)

Auf ein Mol Sauerstoff bezogen berechnet sich

$$\begin{aligned}\Delta H_T^O &\text{ zu } 22,69 \text{ kcal/mol O}_2 \\ &\hat{=} 94,92 \text{ kJ/mol O}_2.\end{aligned}$$

Von besonderem Interesse ist der Wert von

ΔH_{298}^O , wobei die Beziehung gilt:

$$\Delta H_T^O = \Delta H_{298}^O + \int_{298}^T \Delta c_p \cdot dT.$$

Da die c_p -Werte bei Festkörpern bei nicht allzu großem Temperaturbereich als konstant angesehen werden können und zudem Δc_p klein ist, kann der Beitrag der Wärmekapazität in erster Näherung vernachlässigt werden.

Der Entropie-Wert berechnet sich zu

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^O &= 38,3 \text{ cal/grd} \cdot \text{mol O}_2 \\ &\hat{=} 160,1 \text{ J/grd} \cdot \text{mol O}_2.\end{aligned}$$

ΔG_{298}^O ergibt sich hieraus zu

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^O &= \Delta H_{298}^O - \Delta S_{298}^O \cdot 298 \\ &= 11,3 \text{ kcal} \\ &\hat{=} 47,2 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Mit der bekannten freien Bildungsenthalpie von Pb_3O_4 [46] ist es nun möglich, die freie Bildungsenthalpie von $\alpha\text{-PbO}_x$ gemäß der Gleichung

$8 \text{ PbO}_{1,58} = 8 \text{ PbO}_{1,33} + 1 \text{ O}_2$ abzuschätzen:

$$8 \Delta G_f^{\text{O}} \text{ PbO}_{1,58} + \Delta G_{298}^{\text{O}} = 8 \Delta G_f^{\text{O}} \text{ PbO}_{1,33}$$

Hieraus ergibt sich als freie Bildungsenthalpie von $\alpha\text{-PbO}_x$:

$$\begin{aligned} \Delta G_f^{\text{O}} \text{ PbO}_{1,58} &= - 50 \text{ kcal} \\ &\hat{=} - 212 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Aufgrund der oben erwähnten Vereinfachungen in der Rechnung ist dieser Wert nur als Richtgröße anzusehen, vergleicht man ihn mit den in etwa bekannten Werten von $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ bzw. PbO [46],

$$(\Delta G_f^{\text{O}} \text{ PbO}_{2-x} \approx - 52 \text{ kcal}; \Delta G_f^{\text{O}} \text{ PbO} \approx - 45 \text{ kcal})$$

so ist das Ergebnis jedoch durchaus realistisch.

VII. HPTG - UNTERSUCHUNGEN AN $\text{PbO}_{\text{orth.}}$

1) Einleitung

Wie bereits die DTA-Untersuchungen gezeigt haben, reagiert $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ mit Sauerstoff langsamer als $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ zu Pb_3O_4 . Eine weitergehende Oxidation zu einem höheren Oxid wird auch in der Literatur [47,48,11] nicht beschrieben. Lediglich WHITE und ROY [49] berichten von einer erfolgreichen Oxidation eines fein zerriebenen $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ zu $\alpha\text{-PbO}_x$ ($x=1,582$), während ihnen bemerkenswerterweise die Oxidation an $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ nicht gelang.

Aufgrund der hier erhaltenen Reaktionsparameter zur Darstellung höherer Bleioxide aus $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ unter Sauerstoffdruck mittels der HPTG schien es interessant, diese Fragestellung auch noch einmal bezüglich des $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ zu untersuchen. In den nachfolgend beschriebenen HPTG-Versuchen wurde jeweils ein Sauerstoffdruck von 150 bar eingestellt.

2) Oxidation von $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ *

Dieser Vorversuch sollte erste Informationen zum Verhalten des $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ gegenüber Sauerstoffdruck bei hohen Temperaturen liefern. Hierzu wurden 1007,12 mg $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ mit 8 K/min bis 1000 K aufgeheizt. Eine erste Gewichtszunahme wurde bei 600 K registriert. Diese Oxidation verlief insgesamt trotz des hohen Sauerstoffdrucks recht langsam. Es wurden keine weiteren Unstetigkeiten in der Gewichtskurve beobachtet; die Oxidation verlief stufenlos bis zum Pb_3O_4 .

In einem zweiten Versuch wurde die Endtemperatur auf 573 K eingestellt. Bis zu dieser Temperatur zeigte die TG-Kurve keine Gewichtszunahme. (In Gegenüberstellung des tetragonalen PbO hatte dort die TG-Kurve bei 494 K den Beginn einer schnellen Oxidation zu $\alpha\text{-PbO}_x$ aufgezeigt.) Obwohl nun eine Oxidation des $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ bei diesen Bedingungen nicht erkennbar war, wurde das gelbe PbO einen weiteren Tag bei der Endtemperatur (573 K) und 150 bar (ohne kontinuierliche Wägung) getempert. Nach dem Abkühlen zeigte eine Wägung unter Druck überraschend eine leichte Gewichtszunahme, was auch durch Rückwägung der Probe mit einer Analysenwaage bestätigt wurde. Die Gewichtszunahme betrug + 7,9 mg, was bei der Einwaage von 1192,62 mg $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ einem PbO_x der Bruttoformel $\text{PbO}_{1,09}$ entspricht. Das ehemals gelbe

* p.a., Merck, Darmstadt

PbO war nun rein schwarz, beim Mörsern änderte sich die Farbe zu einem Braun-Gelb. Guinier-Aufnahmen der ungemörserten Probe zeigten Reflexe von $\alpha\text{-PbO}_x$ neben den Reflexen von $\text{PbO}_{\text{orth.}}$. In diesem Druckversuch war es demnach gelungen, in einer sehr langsamen Reaktion, gelbes PbO partiell zu dem schwarzen $\alpha\text{-PbO}_x$ aufzu-oxidieren. Analysen nach der BUNSEN - RUPP - Methode bestätigen die Sauerstoffaufnahme:

1. Analyse: $x = 1,105$

2. Analyse: $x = 1,102$.

Zur Kontrolle wurden in einem weiteren Versuch 1695,9 mg $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ bei gleichem Druck und Endtemperatur über eine Woche in der HPTG getempert. Das Produkt war wiederum von außen rein schwarz, die Gewichtszunahme betrug 21,24 mg, was der Bildung von $\text{PbO}_{1,175}$ entspricht. Auch diese Zusammensetzung konnte durch Analysen bestätigt werden. Durch das längere Tempern unter sonst gleichen Bedingungen war also die Oxidation weiter fortgeschritten. Es galt nunmehr, den Endpunkt der Oxidation zu bestimmen.

3) Oxidation von unabhängig voneinander dargestellten

$\text{PbO}_{\text{orth.}}$ - Proben

Zum Vergleich der obigen Ergebnisse wurde die gleiche Versuchsserie an zwei weiteren $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ -Proben durchgeführt. Bei der aus PbCO_3 erhaltenen $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ -Probe zeigte sich unter den gleichen Bedingungen eine vergleichsweise schnelle Oxidation, die jedoch ebenfalls nach einem Tag noch nicht vollständig war. Die Analysen bestätigen den erhöhten Sauerstoffgehalt:

1. Analyse: $x = 1,280$

2. Analyse: $x = 1,285$

Auf den Guinier-Aufnahmen sind neben den $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ -Reflexen $\alpha\text{-PbO}_x$ -Reflexe sichtbar.

Ein ähnliches Ergebnis wird mit den aus Blei-Acetat erhaltenen $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ -Proben erhalten. Auch hier verläuft die Oxidation im Vergleich zu den untersuchten Proben der Firma Merck (s.S. 134) wesentlich schneller. Eine exakte Angabe des Reaktionsbeginns ist jedoch ebenfalls nicht möglich.

Die Oxidation an den beiden letzteren $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ -Proben bei 250 bar Sauerstoffdruck und 573 K in der HPTG führte innerhalb von 36 Stunden zu einer fast voll-

ständigen Reaktion:

1. Analyse: $x = 1,520$
2. Analyse: $x = 1,529$
3. Analyse: $x = 1,524$

4) Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse an $\text{PbO}_{\text{orth.}}$

In den HPTG - Untersuchungen an $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ war es gelungen, die optimalen Darstellungsparameter für die Reaktion $\text{PbO}_{\text{tetr.}} \longrightarrow \alpha\text{-PbO}_x$ zu erhalten sowie die thermische Beständigkeit von $\alpha\text{-PbO}_x$ unter verschiedenen Sauerstoffdrücken zu bestimmen. Durch Anwendung dieser Versuchsparameter auf die HPTG - Untersuchungen an $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ konnte dieses erstmalig unter hohem O_2 -Druck zu $\alpha\text{-PbO}_x$ aufoxidiert werden. Diese an der Substanzoberfläche beginnende Oxidation verläuft bei dem $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ von Merck mit den eingestellten Versuchsbedingungen (150 bar O_2 -Druck; 573 K) jedoch so langsam, daß eine Beobachtung der Reaktion über die Gewichtskurve unrealistisch ist. Bei den beiden dargestellten $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ -Proben verläuft die Oxidation wesentlich schneller, sodaß über die TG-Kurve unter Sauerstoffdruck die Reaktion bestimmt werden kann, wenngleich ein definierter Reaktionsbeginn, wie er bei den Untersuchungen

gen an $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ -Proben auftrat, selbst bei 250 bar Sauerstoffdruck nicht angebbbar ist. Trotz der relativ langen Reaktionszeiten ist es jedoch möglich, $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ zu $\alpha\text{-PbO}_x$ unter hohem Sauerstoffdruck aufzu-oxidieren, ohne daß (bei der Temperatur von 553 K) bereits Pb_3O_4 -Keime entstehen.

VIII. DTA - UNTERSUCHUNGEN

Außer den bereits oben erwähnten DTA-Untersuchungen wurden weitere Versuche in der DTA durchgeführt. Sie dienten unter anderem

1. zur Darstellung von $\beta\text{-PbO}_x$
2. zur Bestimmung der thermischen Stabilitäten der Bleioxidphasen sowohl an Luft als auch in reiner Sauerstoffatmosphäre
3. zur Festigung der aus den oben beschriebenen HPTG-Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse.

Zu 1: In mehreren Versuchen wurden die optimalen Darstellungsparameter für das in der Literatur als $\beta\text{-PbO}_x$ bezeichnete Bleioxid, $\beta\text{-PbO}_{1,42}$, bestimmt. Hierzu wurde $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ mit unterschiedlichsten Aufheizraten und Endtemperaturen thermisch zersetzt. Diese Versuchsserie führte zu folgenden Ergebnissen:

1. Bei der Zersetzung von $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ entsteht unter keinen Versuchsbedingungen $\alpha\text{-PbO}_x$ als Zwischenstufe.
2. $\beta\text{-PbO}_x$ ist im Gegensatz zu $\delta\text{-PbO}_x$ bei den Zersetzungstemperaturen von $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ noch stabil.

3. Die Zersetzung (654 K ; 1 bar O_2) verläuft bis zu einem hellbraunen, feinkristallinen $\beta\text{-PbO}_x$ mit $x = 1,42$, dessen Guinier - Aufnahmen vergleichsweise zum $\alpha\text{-PbO}_x$ weniger Reflexe aufweisen:

Tabelle 5: Guinier-Aufnahme ($\lambda=154,05\text{ pm}$) von



$$a = 767,6\text{ pm } (2\sigma = 0,77; 3\sigma = 0,95)$$

$$b = 549,7\text{ pm } (2\sigma = 1,10; 3\sigma = 1,35)$$

$$c = 760,5\text{ pm } (2\sigma = 0,86; 3\sigma = 1,05)$$

h	k	l	I_o	I_c	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta \cdot 10^5$
2	1	0	100	100	5988	5992
0	1	2	93	98	6059	6067
0	2	0	43	26	7876	7853
2	0	2	54	50	8061	8131
2	2	2	49	67	15991	15935
4	0	0	43	17	16191	16113
0	0	4		16		16413
2	3	0	30	17	21652	21693
0	3	2	30	17	21854	21773
4	1	2	49	34	22167	22179
2	1	4	38	33	22436	22405
4	2	0	20	12	23937	23966

Die berechneten Gitterkonstanten stimmen mit den Literaturwerten [12] gut überein, auch die beobachteten Intensitäten zeigen keine Widersprüche zu den Intensitäten (s. Abb. 37), die mit folgenden, von BYSTRÖM angegebenen Kristall-
daten berechnet wurden:

Gitterkonstanten: $a = 780 \text{ pm}$

$b = 550 \text{ pm}$

$c = 766 \text{ pm}$

Zellvolumen : $328 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Formeleinheiten : $Z = 8$

Dichte : $d_{\text{rö}} = 9,34 \text{ g/cm}^3$

$d_{\text{pyk}} = 9,18 \text{ g/cm}^3$

	x	y	z
Pb ₁	0,25	0,00	0,00
Pb ₂	0,75	0,00	0,00
Pb ₃	0,25	0,00	0,50
Pb ₄	0,75	0,00	0,50
Pb ₅	0,00	0,50	0,25
Pb ₆	0,00	0,50	0,75
Pb ₇	0,50	0,50	0,75
Pb ₈	0,50	0,50	0,25

O ₁	0,00	0,25	0,00
O ₂	0,50	0,75	0,00
O ₃	0,00	0,75	0,50
O ₄	0,50	0,25	0,50
O ₅	0,25	0,25	0,25
O ₆	0,25	0,25	0,75
O ₇	0,75	0,75	0,75
O ₈	0,75	0,75	0,25
O ₉	0,25	0,75	0,25
O ₁₀	0,25	0,75	0,75
O ₁₁	0,75	0,25	0,75
O ₁₂	0,75	0,25	0,25

Die Struktur von $\beta\text{-PbO}_x$ ($x = 1,51 - 1,47$) leitet sich nach BYSTRÖM [12] ebenfalls vom CaF_2 -Gitter mit unbesetzten Anionenleerstellen ab, wobei die Bleilaggen etwas von den idealisierten Werten abweichen. Die dadurch hervorgerufenen schwachen Extraliniien bei den röntgenographischen Untersuchungsmethoden können bei Verdopplung der a-Achse (389 pm) und der c-Achse (382 pm) sämtlich indiziert werden. Dieser Strukturvorschlag konnte jedoch noch nicht durch Einkristalluntersuchungen bestätigt werden.

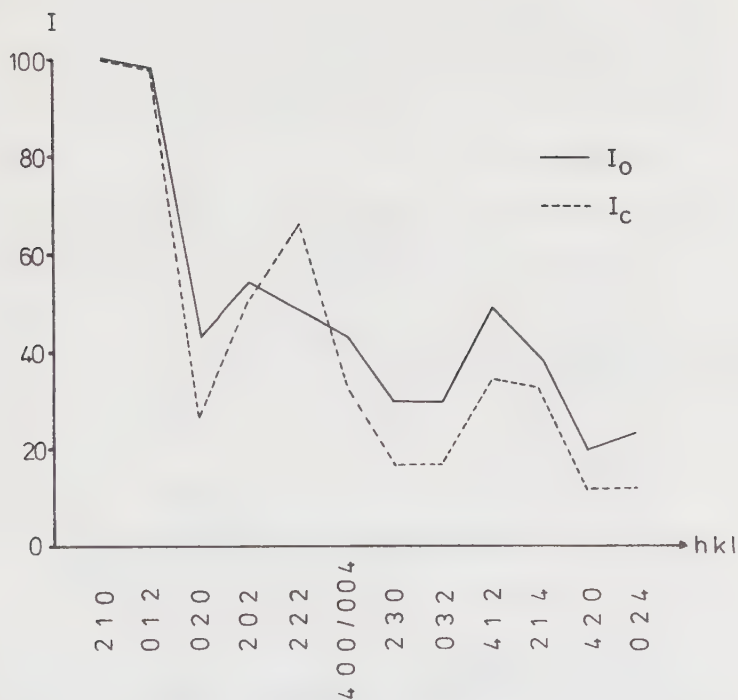


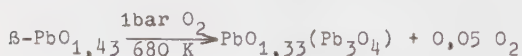
Abb. 37: Intensitätsdiagramm von β - PbO_x ,

$\text{Cu K}\alpha_1$ - Strahlung

4. Bei weitergehender Zersetzung durch Temperaturerhöhung bis 800 K entsteht ab 680 K Pb_3O_4 .
5. Eine Rückoxidation von $\beta\text{-PbO}_x$ zu PbO_{2-x} ist nicht möglich.

Zu 2: Die drei Bleioxid-Phasen $\alpha\text{-PbO}_x$, $\beta\text{-PbO}_x$, $\delta\text{-PbO}_x$ wurden bezüglich der thermischen Stabilität sowohl in reiner Sauerstoffatmosphäre als auch an Luft thermogravimetrisch in der DTA untersucht. Die Aufheizrate betrug jeweils 2 K/min. Unter Sauerstoff wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. $\beta\text{-PbO}_x$ ist unter diesen Bedingungen bis 680 K stabil. Oberhalb dieser Temperatur wird dann die schnelle Zersetzung in Pb_3O_4 und O_2 beobachtet:



2. Der thermische Zerfall von $\delta\text{-PbO}_x$ in Pb_3O_4 beginnt im Gegensatz zum $\beta\text{-PbO}_x$ bereits bei 580 K. Diese Reaktion verläuft bis 750 K zunächst sehr langsam; weitere Temperaturerhöhung führt dann zu einer dem Zerfall von $\beta\text{-PbO}_x$ vergleichbaren Zersetzungsgeschwindigkeit

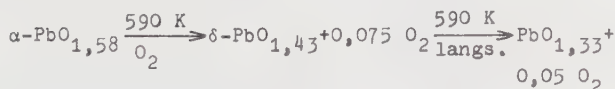


Die beiden Bleioxid-Modifikationen

$\delta\text{-PbO}_x$ ($x = 1,43$) und $\beta\text{-PbO}_x$ ($x = 1,43$)

zeigen also deutliche Unterschiede in der thermischen Stabilität.

3. $\alpha\text{-PbO}_x$ ($x = 1,58$) zerfällt, wie bereits erwähnt (s. S. 126), bei ca. 590 K in $\delta\text{-PbO}_x$, das bei dieser Temperatur langsam weiter zu Pb_3O_4 und O_2 reagiert:



Zu 3: Aus dem mit den HPTG-Untersuchungen unter O_2 -Drücken erstellten Diagramm lassen sich die optimalen Darstellungsparameter für die Oxidation von $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ zu $\alpha\text{-PbO}_x$ bei einem bar O_2 -Druck entnehmen ($\sim 580 \text{ K}$).

Sowohl das aus weiteren HPTG-Untersuchungen erhaltene Zersetzungsdiagramm von $\alpha\text{-PbO}_x$ (s. S. 127) als auch DTA-Versuche unter 1 bar Sauerstoff zeigen, daß $\alpha\text{-PbO}_x$ bis etwa 590 K stabil ist (1 bar O_2). Beim Tempern von $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ unter Sauerstoff in der DTA bei 580 K konnte nach zwei Wochen schwarzes $\alpha\text{-PbO}_x$ erhalten werden. Chemische Analysen lassen jedoch erkennen, daß nach dieser relativ langen Reaktionszeit die

Oxidation zu $\alpha\text{-PbO}_{1,58}$ noch nicht quantitativ verlaufen ist. Folgende Analysenwerte der erhaltenen $\alpha\text{-PbO}_x$ -Probe wurden ermittelt:

1. Analyse: $x = 1,55$
2. Analyse: $x = 1,52$
3. Analyse: $x = 1,51$

Der gravimetrisch ermittelte Wert ergab ein $\alpha\text{-PbO}_{1,54}$.

Sowohl die in HPTG-Untersuchungen ermittelte Zersetzungskurve von $\alpha\text{-PbO}_x$ (s.S.127) als auch die in weiteren HPTG-Untersuchungen erhaltenen Darstellungsparameter für $\alpha\text{-PbO}_x$ bei unterschiedlichen Sauerstoffdrücken (s.S.108), werden durch diesen DTA - Versuch bestätigt.

IX. RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

Durch kombinierte HPTG/DTA-Untersuchungen konnte neben den bereits bekannten zwei Phasen α - PbO_x ($x=1,58$) und β - PbO_x ($x=1,43$) eine weitere Bleioxid-Phase aufgefunden und rein dargestellt werden. Die röntgenographische Charakterisierung der beiden bekannten Bleioxid-Phasen wurde bereits in Kapitel V bzw. in Kapitel VIII besprochen. Das ziegelrote δ - PbO_x ($x=1,43$) unterscheidet sich röntgenographisch vergleichsweise deutlich von diesen beiden Phasen; andererseits ist die Unterscheidung der α - und β - PbO_x Phasen, wie auch in der Literatur erwähnt [50], mit röntgenographischen Methoden recht schwierig (s. Abb. 38).

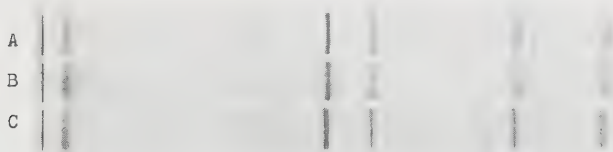


Abb. 38: Guinier-Aufnahme A: α - PbO_x ; B: β - PbO_x ; C: δ - PbO_x

Abb. 39 gibt anhand von Strichdiagrammen eine Übersicht über das Intensitätsprofil der drei Bleioxid-Pulveraufnahmen.

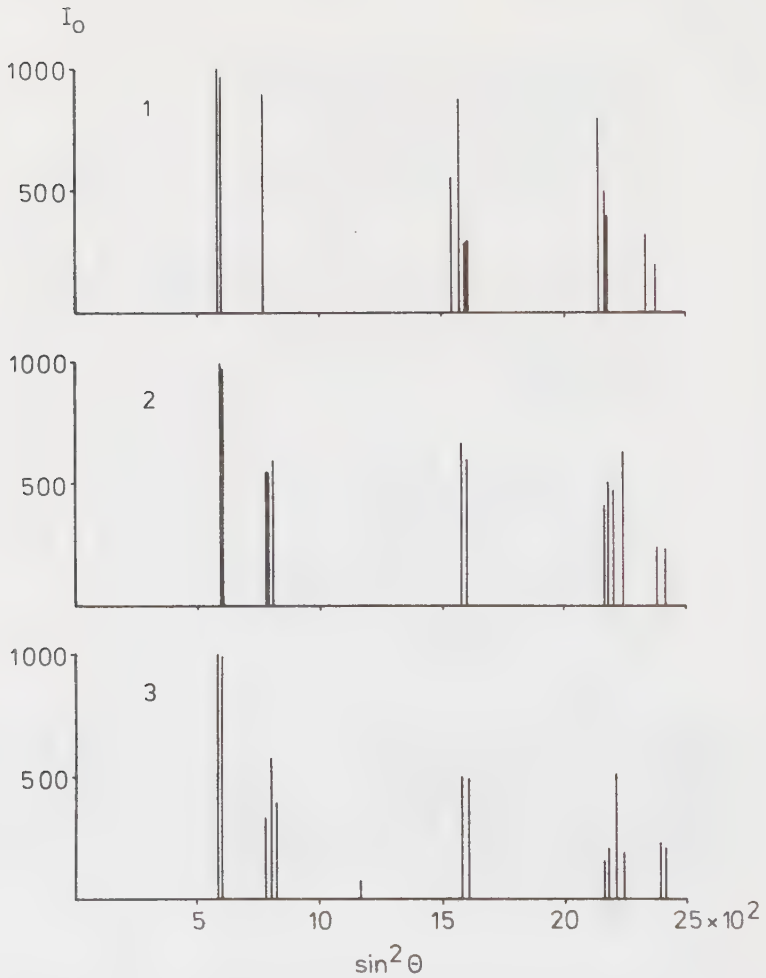


Abb. 39: Intensitätsprofil der drei Bleioxid-Phasen

1 = $\delta\text{-PbO}_x$; 2 = $\beta\text{-PbO}_x$; 3 = $\alpha\text{-PbO}_x$

(berechnete Intensitäten s.S 140 bzw. S. 91)

Wie bereits in Kapitel V erwähnt, sind die Intensitäten der Guinier-Filme unabhängig vom jeweiligen Sauerstoffgehalt der PbO_x -Phasen. Intensitätsrechnungen an $\alpha\text{-PbO}_x$ bzw. $\beta\text{-PbO}_x$ mit Blei- und Sauerstoffparametern zeigen das gleiche Profil wie Intensitätsrechnungen ohne Berücksichtigung von Sauerstoff. Die Absolutwerte werden durch den Sauerstoff um maximal 5 % verändert. Röntgenaufnahmen von $\alpha\text{-PbO}_x$ -Proben unterschiedlicher Stöchiometrie zeigen dementsprechend auch keine signifikanten Unterschiede in dem Intensitätsverlauf, sodaß über röntgenographische Untersuchungsmethoden an Pulvern keine Aussage über den Sauerstoffgehalt von Bleioxid-Proben gewonnen werden können.

X. MAGNETISCHE UNTERSUCHUNGEN

1) Einleitung

Als weitere Methode zur möglichen Unterscheidung der drei Bleioxid-Phasen sowie als Test bezüglich ferro- und paramagnetischer Verunreinigungen wurden magnetische Messungen an allen Bleioxiden durchgeführt. Hierzu wurden jeweils ca. 100 mg der zu untersuchenden Substanz in ein Quarzmarkröhrchen ($\emptyset = 2\text{mm}$) eingefüllt. Nach Justieren der Probe in der weiter oben beschriebenen Magnetwaage wurde das System etwa 20 Stunden bei ca. $8 \cdot 10^{-3}$ mbar evakuiert. Bei der nachfolgenden Messung nach der Faraday-Methode wurde bei einer Stromstärke von 14 A (dies entspricht einem $B \cdot dB/dz$ von etwa $6,9 \frac{\text{KG}^2}{\text{mm}}$) ein Temperaturbereich von 85 K bis 350 K mit 2 K/min als Aufheizrate erfaßt. Während der Messung wurden alle 2 K die Temperatur und die Gewichtsänderung notiert, wobei sowohl die Aufheiz- als auch die Abkühlkurve ausgewertet wurde. Vor jeder Messung wurde stets der Diamagnetismus des verwendeten Quarzköchers mit dem noch leeren Quarzmarkröhrchen bestimmt. Für die bei einigen Proben durchgeführten Zersetzungen in der Magnetwaage wurde das versilberte Dewar-Gefäß gegen einen entsprechenden Quarz-Dewar ausgetauscht.

2) Untersuchungen der Bleioxide

a) $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$

Aufgrund der Elektronenkonfiguration von Blei(II), $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$, ist diamagnetisches Verhalten zu erwarten. Nach dem HARTREE - FOCK - Verfahren berechneten PASCHALIS und WEISS [51] den Diamagnetismus von O^{2-} zu $-1,58 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$, während KLEMM [52] zu einem Wert von $-1,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ gelangt. Die Ionensuszeptibilität für Pb(II) ist nach KLEMM $-2,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$, sodaß für $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ der berechnete Diamagnetismus bei etwa $-4,0 \cdot 10^{-5}$ bis $-4,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ liegt. Dieser Wert stimmt mit in der Literatur erwähnten Magnetmessungen ($-4,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$) überein [53].

Eigene Messungen an $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ -Proben ergaben im Temperaturbereich von 85 K bis 350 K einen temperaturunabhängigen Diamagnetismus, der den obigen Werten entspricht:

$$\chi_g = -2,13 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\chi_{\text{mol}} = -4,75 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Das aus Zersetzung von PbCO_3 erhaltene $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$, Ausgangssubstanz für die weiter oben beschriebenen HPTG-Versuche, ist also nach diesen Messungen zu urteilen ohne Verunreinigungen an magnetischen Stoffen.

b) $\text{PbO}_{\text{orth.}}$

In der Literatur erwähnte Messungen für $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ [54] zeigen im Vergleich zum oben besprochenen tetragonalen PbO etwas verringerte Werte ($\chi_{\text{mol}} = -4,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

Messungen an $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ der Firma Merck ergaben:

$$\chi_g = -1,78 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g} \text{ bzw.}$$

$$\chi_{\text{mol}} = -3,97 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Diese temperaturunabhängigen Suszeptibilitäten liegen unterhalb des berechneten Wertes (s. S. 151). Des weiteren wurden auch die beiden, nach zwei verschiedenen Verfahren selbst dargestellten $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ -Proben magnetisch vermessen. Die magnetische Messung an $\text{PbO}_{\text{orth.}}$, das durch Zersetzung von PbCO_3 bei 973 K im Vakuum dargestellt wurde, ergab über den gesamten Temperaturbereich (91 K bis 349 K) eine Molsuszeptibilität von $\chi_{\text{mol}} = -4,33 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Für die nach KWESTROO und HUIZING dargestellte $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ Probe wurde die Molsuszeptibilität $\chi_{\text{mol}} = -4,43 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ermittelt. Im Gegensatz zur Merck-Probe liegen beide Werte sehr nahe an dem berechneten Wert von $-4,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$.

c) $\beta\text{-PbO}_{2-x}$

Von den Autoren, die sich mit dem Magnetismus von $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ beschäftigt haben, liegen unterschiedliche Beschreibungen des magnetischen Verhaltens ihrer Proben vor. Während in der älteren Literatur [55,56] paramagnetische Effekte beobachtet wurden, wobei letzterer Autor Verunreinigungen nicht ausschließt, wird in der neueren Literatur $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ als rein diamagnetisch beschrieben [57]. Der angegebene Wert von $-4,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ liegt jedoch deutlich über dem theoretisch zu erwartenden Wert ($\chi_{\text{mol}} \approx -5,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$).

In einer ersten Messung wurden 159,03 mg $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ der Firma Merck magnetisch untersucht. Analysen nach der BUNSEN - RUPP - Methode an dieser schwarzen Probe ergaben folgende Werte:

1. Analyse: $x = 0,016$
2. Analyse: $x = 0,013$
3. Analyse: $x = 0,014$

Wie aus Abb. 40 ersichtlich, zeigt sich bei der Substanz überraschenderweise eine leichte Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität. Um einen möglichen Meßfehler zu erkennen, wurde die Messung an einer weiteren $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ -Probe gleicher Herkunft wiederholt.

Das Ergebnis der ersten Messung wurde jedoch bestätigt. Da Verunreinigungen im Quarzköcher ausgeschlossen werden können, ist diese Temperaturabhängigkeit auf die Substanz bzw. hierin befindliche Verunreinigungen zurückzuführen. Nun ist aber die gemessene Suszeptibilität unabhängig von der magnetischen Feldstärke, weshalb ferromagnetische Verunreinigungen von vornherein ausgeschlossen werden können. Vermutlich sind hier substanz-eigene, schwache paramagnetische Effekte dem Diamagnetismus überlagert. Bestätigt wird diese Vermutung durch eine lineare Regression über die Funktion $1/\chi_{\text{mol}} = f(T)$, die nach Abzug des diamagnetischen Anteils der Probe zu folgendem Ergebnis führt:

$$a = 2,94 \cdot 10^2$$

$$b = 2,43 \cdot 10^4$$

$$\theta = -8,3 \cdot 10^1$$

Korrel. = 0,9956

Hierbei ist a die Steilzung, b der Ordinatenabschnitt der Geraden und θ der Schnittpunkt der Geraden mit der T - Achse. Die Korrelation von 0,9956 zeigt, daß die Meßpunkte der Geradengleichung dem CURIE - WEISS - Gesetz [53,59] folgen. Dieses Gesetz ($1/\chi = (T - \theta)/C$) ist nur für den paramagnetischen Fall anwendbar.

Mit der aus der gemessenen Gewichtsänderung berechneten Molsuszeptibilität χ_{mol} (s.S. 60) berechnet sich nach dem CURIE-WEISS Gesetz

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83 \cdot \sqrt{\chi_{\text{mol}} \cdot (T - \Theta)} \cdot \mu_B.$$

Da gleichzeitig für den spin-only Fall gilt

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{S \cdot (S+1)} \cdot \mu_B$$

mit $S = \sum s_i$ und $g = 2$, ist es möglich, die Anzahl n der ungepaarten Elektronen pro Blei nach

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n \cdot (n+2)} \cdot \mu_B \text{ zu berechnen.}$$

(Die Annahme des spin-only Falls konnte durch ESR-Messungen (s. S.172) bestätigt werden.)

Es ergeben sich nach dieser Rechnung 0,0075 ungepaarte Elektronen pro Blei. Der vorliegende temperaturabhängige Effekt wurde an einer weiteren $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ -Probe untersucht. Diese ebenfalls von der Firma Merck bezogene braune Substanz enthält nach Aussagen der chemischen Analyse vergleichsweise weniger Sauerstoff:

1. Analyse: $x = 0,037$

2. Analyse: $x = 0,040$

3. Analyse: $x = 0,035$

4. Analyse: $x = 0,039$

Die magnetischen Messungen weisen reproduzierbar eine wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität auf (s. Abb. 40), bei tiefer Temperatur wird χ_{mol} sogar positiv. Eine lineare Regression über den temperaturabhängigen Effekt führt zu folgendem Ergebnis:

$$a = 4,97 \cdot 10^1$$

$$b = 9,26 \cdot 10^3$$

$$\theta = -1,86 \cdot 10^2$$

$$\text{Korr.} = 0,9960$$

Die Anzahl der ungepaarten Elektronen liegt mit 0,037 Elektronen pro Blei deutlich höher als bei der schwarzen PbO_{2-x} -Probe von Merck.

Das Blei(IV)-oxid, PbO_{2-x} , weist bei größerem x augenscheinlich einen höheren paramagnetischen Anteil auf. Um einen möglichen Zusammenhang zwischen der Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Stöchiometrie der Verbindung nachzuweisen, wurde durch Tempern der braunen PbO_{2-x} -Probe ($x = 0,038$) unter Sauerstoffdruck in der HPTG (100 bar bzw. 200 bar) die Stöchiometrie geändert. Im ersten Versuch wurde die Probe zwanzig Stunden bei 100 bar Sauerstoffdruck und einer Endtemperatur von 550 K getempert. Es wurde ein PbO_{2-x} mit $x = 0,06$ erhalten. In einem zweiten Versuch wurde bei sonst glei-

chen Einstellparametern die Endtemperatur auf 480 K begrenzt. Hierdurch erhielt man PbO_{2-x} mit $x = 0,047$. Um den Sauerstoffgehalt der Ausgangsprobe ($x = 0,038$) zu erhöhen, wurde in einem weiteren HPTG - Versuch bei 200 bar Sauerstoffdruck eine weitere PbO_{2-x} -Probe bei gleicher Endtemperatur (480 K) wiederum zwanzig Stunden getempert. Chemische Analysen der erhaltenen dunkelbraunen PbO_{2-x} -Probe zeigen eine leichte Zunahme des Sauerstoffgehalts an ($x = 0,034$). Für die weiteren Untersuchungen standen somit PbO_{2-x} -Proben zur Verfügung, deren Sauerstoffgehalt sowohl unterhalb als auch oberhalb des Sauerstoffgehalts der Ausgangssubstanz von Merck liegt. Alle drei Proben wurden wiederum in dem Temperaturbereich von 80 K bis 350 K magnetisch untersucht. Die Abhängigkeit des paramagnetischen Anteils von der Stöchiometrie der Blei(IV)-Verbindungen ist in Abbildung 40 bzw. 41 wiedergegeben.

Paramagnetische Molsuszeptibilitäten der β - PbO_{2-x} -Proben

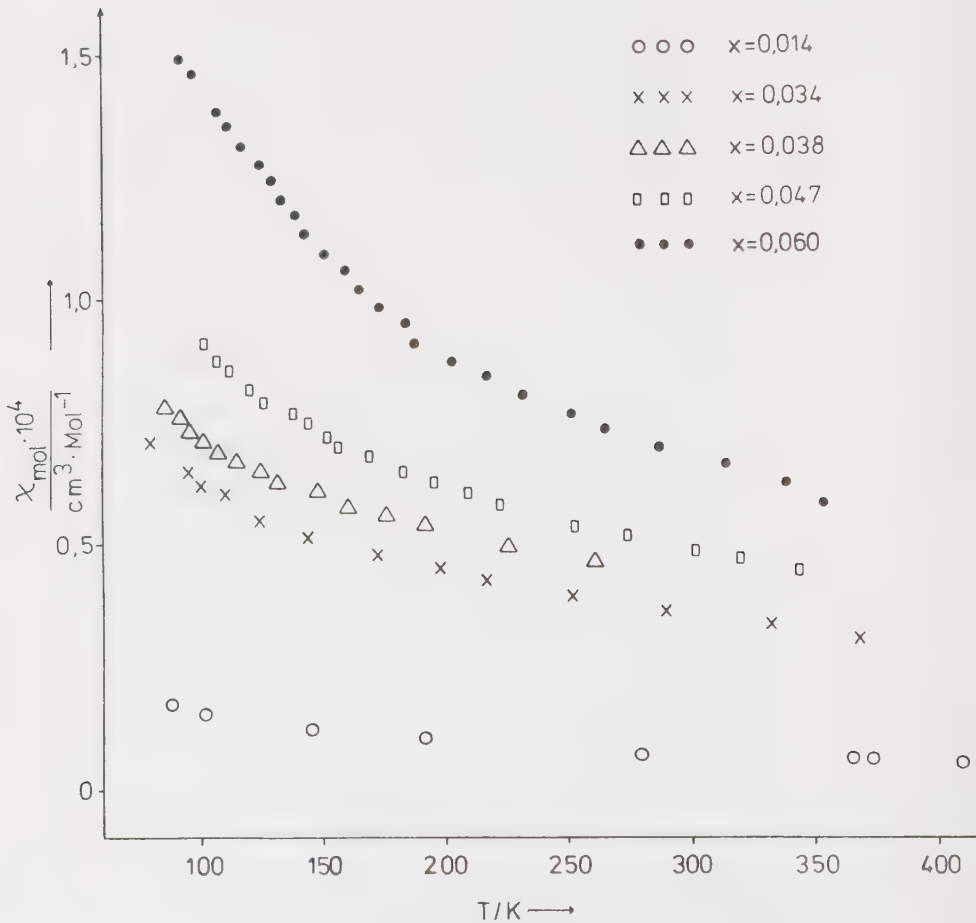


Abb. 40: χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur

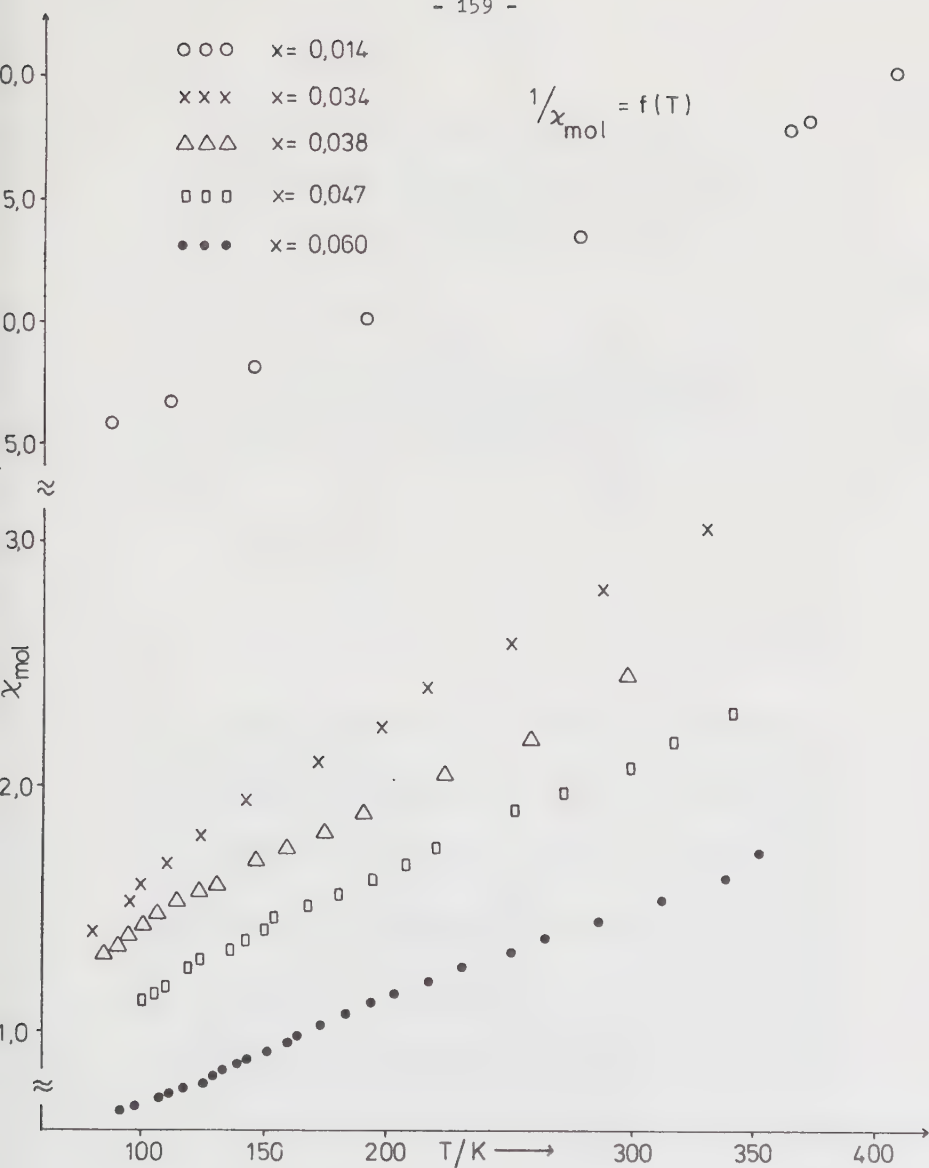


Abb. 41: $1/\chi_{\text{mol}}$ -Werte von $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ -Proben mit unterschiedlicher Stöchiometrie als Funktion der Temperatur

In Tabelle 6 sind die Meßergebnisse aller PbO_{2-x} -Proben zusammengefaßt, die Anzahl der berechneten ungepaarten Elektronen wurde auf ein Blei-Atom bezogen.

$\beta\text{-PbO}_{2-x}$	$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^5$ (T=90 K)	$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^5$ (T=260 K)	Anzahl d. ungepaarten Elektr.
x=0,014	- 3,258	-4,443	0,008
x=0,034	+ 0,709	-2,178	0,034
x=0,038	+ 0,780	-2,080	0,037
x=0,047	+ 3,323	-0,691	0,050
x=0,060	+10,234	+1,462	0,066

In einem weiteren Versuch wurde eine PbO_{2-x} -Probe der Firma Merck (x = 0,038) zunächst magnetisch vermessen und anschließend, in der Magnetwaage selbst, durch Tempern bei 470 K zu einem Bleioxid mit geringerem Sauerstoffgehalt abgebaut. Durch dieses Verfahren konnten durch den Abbau hervorgerufene Verunreinigungen gänzlich ausgeschlossen werden. Die nachfolgende erneute magnetische Messung zeigte einen erhöhten paramagnetischen Anteil der Suszeptibilität. Dieser qualitative Versuch bestätigt die Messungen an Proben, deren Sauerstoffgehalt in der HPTG verändert worden war.

d) β - PbO_x

Zersetzt man PbO_{2-x} zu $\beta\text{-PbO}_x$ ($x = 1,42$), so zeigt dieses ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität. Zur Kontrolle wurde eine PbO_{2-x} -Probe in der Magnetwaage bei 600 K zu $\beta\text{-PbO}_x$ ($x = 1,44$) abgebaut. Es ergaben sich keine signifikanten Abweichungen von der in der DTA zersetzten Probe in den X_{mol} -Werten. Eine Regression über den Temperaturbereich von 86 K bis 203 K führt zu folgenden Werten:

$$a = 2,489 \cdot 10^3$$

$$b = -1,903 \cdot 10^5$$

$$\theta = 7,648 \cdot 10^1$$

$$\text{Korr.} = 0,9947$$

Hieraus berechnen sich für $\beta\text{-PbO}_{1,43}$ pro Blei-Atom 0,0067 ungepaarte Elektronen. Ein interessanter Effekt, der die Annahme bestätigt, daß die Größe des paramagnetischen Anteils von der Stöchiometrie der Bleioxid-Proben und nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, zeigt sich bei der Zersetzung einer $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ -Probe zu $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ in der Magnetwaage bei 700 K unter Vakuum. Die bei der Ausgangssubstanz $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ beobachtete Temperaturabhängigkeit der Molsuszeptibilitäten war bei den erhaltenen $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ -Proben praktisch nicht mehr

vorhanden, die Molsuszeptibilität betrug:

$$\chi_{\text{mol}} = -4,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol} \text{ bei } 90 \text{ K und}$$

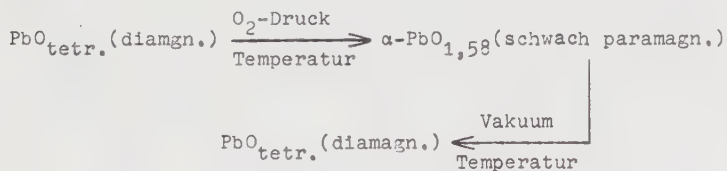
$$\chi_{\text{mol}} = -4,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol} \text{ bei } 380 \text{ K}$$

e) $\alpha\text{-PbO}_x$

Bei $\alpha\text{-PbO}_x$ ist wie bei der Ausgangssubstanz ($\text{PbO}_{\text{tetr.}}$) temperaturunabhängiger Diamagnetismus zu erwarten; bereits BARONI [7] führte magnetische Messungen bei Raumtemperatur an einem $\text{PbO}_{1,57}$ durch und beobachtete eine negative Suszeptibilität, woraus er auf reinen Diamagnetismus schloß.

Am vorliegenden Fall wurden in einer ersten Messung 129,33 mg $\alpha\text{-PbO}_x$ mit $x = 1,58$ in dem Temperaturbereich von 81 K bis 349 K magnetisch untersucht. Die Probe zeigte jedoch nicht den erwarteten reinen Diamagnetismus; die negative Molsuszeptibilität änderte sich vielmehr von $-3,541$ bei 83 K bis $-5,31 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ bei 359 K reversibel. Berücksichtigt man nur den reinen temperaturabhängigen paramagnetischen Effekt, so berechnen sich auf ein Blei-Atom bezogen 0,003 ungepaarte Elektronen. Die hier im Vergleich zu den $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ -Proben geringere Temperaturabhängigkeit im magnetischen Verhalten konnte an mehreren $\alpha\text{-PbO}_x$ -Proben, welche aus unterschiedlichen Druckversuchen erhalten

wurden, bestätigt werden. Der berechnete diamagnetische Wert für die Molsuszeptibilität ($\approx -5,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$) wird in etwa bei Zimmertemperatur in der Messung erreicht. Der gemessene schwache paramagnetische Effekt bei $\alpha\text{-PbO}_x$ kann also nur bei tiefen Temperaturen beobachtet werden. Zersetzt man $\alpha\text{-PbO}_x$ in der Magnetwaage unter Vakuum zurück zu $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$, so verhält sich dieses erwartungsgemäß wieder rein diamagnetisch.



f) δ - PbO_x

Die bei den unstöchiometrischen Bleioxid-Phasen gefundene Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten wurde bei δ - PbO_x -Proben ($x = 1,42$) nicht gefunden.

Die zu erwartende Suszeptibilität von etwa $-4,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ wird auch bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs erreicht. Somit stellt die magnetische Messung gleichzeitig eine sehr gute Methode dar, die neue δ - PbO_x -Phase von den anderen unstöchiometrischen Bleioxid-Phasen (β - PbO_x und α - PbO_x) zu unterscheiden.

Erwartungsgemäß läßt sich das diamagnetische δ - PbO_x zu $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ mit rein diamagnetischen Eigenschaften abbauen.

3) Pb_3O_4

Es wurden zwei Pb_3O_4 -Proben magnetisch in dem Temperaturbereich von 80 K bis 300 K vermessen. Während eine Pb_3O_4 -Probe durch Autoxidation von $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ in einem Korundtiegel an Luft dargestellt wurde, stammte das zweite Pb_3O_4 aus dem HPTG - Versuch IV. Beide Proben zeigen den gleichen temperaturunabhängigen reinen Diamagnetismus ($\chi_{\text{mol}} = -4,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{Mol}$), der dem berechneten Wert gut entspricht. Dieses Ergebnis zeigt, daß beim Tempern der Bleioxid-Proben in der HPTG unter Sauerstoffdruck keine Verunreinigungen in die Substanzen eingeschleppt werden.

Die nachfolgende Tabelle 7 stellt die magnetischen Suszeptibilitäten der hier untersuchten Bleioxid-Proben zusammenfassend gegenüber:

Substanz	$\frac{T}{K}$	$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^3$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (bere.)	$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^3$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (gemess.)	Anzahl der ungepaarten Elektronen n
PbO _{teetr.}	293	-1,7	-1,7	0
PbO _{oxyd.}	293	-1,8	-1,8	0
Pb ₂ O ₃	293	-1,5	-1,5	0
PbO ₂	293	-1,2	-1,2	0
PbO ₂	293	-1,2	-1,2	0,0057
PbO ₂	293	-1,2	-1,2	0,0017
PbO ₂	293	-1,2	-1,2	0,0007
PbO ₂	293	-1,2	-1,2	0,0001

Tabelle 1: Berechnete und gemessene Molsuszeptibilitäten der Bleioxide. Die Anzahl n der ungepaarten Elektronen ist jeweils auf ein Blei-Atom bezogen.

XI. ELEKTRONENRESONANZSPEKTROSKOPIE

1) Einleitung

Paramagnetische Resonanzen können in der Elektronenresonanzspektroskopie dann beobachtet werden, wenn ungepaarte Elektronen in der zu untersuchenden Substanz vorhanden sind. Für diese Elektronen besteht die Möglichkeit zum parallelen sowie antiparallelen Einstellen seines magnetischen Moments zum äußeren Magnetfeld. Die potentielle Energie eines solchen Elektrons beträgt $E = -(\mu \cdot H)$ mit dem magnetischen Moment $\mu = -g \cdot \beta \cdot S$ ($g \hat{=}$ Landé - Faktor; $\beta \hat{=}$ Bohrsches Magneton; $S \hat{=}$ Spinquantenzahl) und der magnetischen Feldstärke H .

Tritt dieses System in Wechselwirkung mit einer Strahlung der Frequenz ν (Mikrowellenbereich), so wird im Resonanzfall ($h \cdot \nu = g \cdot \beta \cdot H \cdot S$) Energie absorbiert. Somit bietet sich die ESR als eine Methode an, mit der die bei den Bleioxid-Phasen gefundenen magnetischen Effekte bestätigt werden können.

Die nachfolgend besprochenen Messungen an den Bleioxiden wurden mit einer ESR - Anlage der Firma Bruker (ER 420) am Institut für Physikalische Chemie I der Ruhr Universität Bochum durchgeführt. Die Spektren wurden mit

einer Mikrowellenfrequenz von 9,12 MHz sowie einer
Feldstärke im Bereich von 1000 G bis 6000 G aufge-
baut.

1.1.2.2. - Messungen an β - PbO_x

Abb. 12 zeigt das Spektrum von β - PbO_x ($x = 1,42$) so-
wohl bei Raumtemperatur als auch bei der Temperatur
von flüssigem Stickstoff. Das ESR - Spektrum zeigt
bei Raumtemperatur ein einziges, breites Signal
(Abb. 100 G) ohne Aufspaltung. Bei der verwendeten
Mikrowellenfrequenz von 9,12 MHz liegt das Maximum
bei einer Feldstärke von 3000 G, woraus sich ein
g-Faktor von 2,05 berechnet. Die an dieser Probe
durchgeführten magnetischen Messungen mit der Faraday-
Waage werden also durch die ESR - Spektroskopie be-
stätigt; in dem Bleioxid, β - PbO_x , müssen paramagne-
tische Zentren vorhanden sein. Der für ein freies Elek-
tron zu erwartende g-Faktor von 2 wird in guter Näherung
erreicht. Nun kann die Verbreiterung eines ESR-Signals
unter anderem einmal durch die Spin / Gitter - Relaxa-
tion oder auch durch Spin / Spin - Wechselwirkung her-
vorgerufen werden [60]. In solchen Fällen ist es mög-
lich, durch Tieftemperaturmessungen zu schärferen Sig-
nalen zu gelangen, da die Breite des Resonanzsignals

umgekehrt zur Lebensdauer des zugehörigen Zustandes ist: $\Delta H \sim 1/2\pi \cdot \Delta t$.

Aus diesem Grunde wurde die Probe mit gleichen Einstellparametern auch bei 77 K gemessen. Der erhoffte Effekt trat jedoch nicht auf. Die erhaltene Absorptionsbande erstreckte sich vielmehr über einen Bereich von ca. 1300 Gauß (s. Abb. 43).

Bei einer Mikrowellenfrequenz von 9,306 GHz lag das Absorptionsmaximum bei etwas tieferem Feld (3150 G), wodurch der g-Faktor insgesamt etwas größer wird ($g = 2,11$). Um eine vergleichende Intensitätsaussage über die Absorptionsstärke bei beiden Temperaturen zu erhalten, wurde die Fläche unter dem Absorptionssignal bestimmt. Es ergeben sich keine signifikanten Unterschiede (s. Abb. 43).

Frequenz (RT) : 9,787 GHz

Frequenz (TT) : 9,306 GHz

Sweepmitte : 3500 G

Sweepbreite : 6000 G/60cm

Sweepdauer : 200 sec

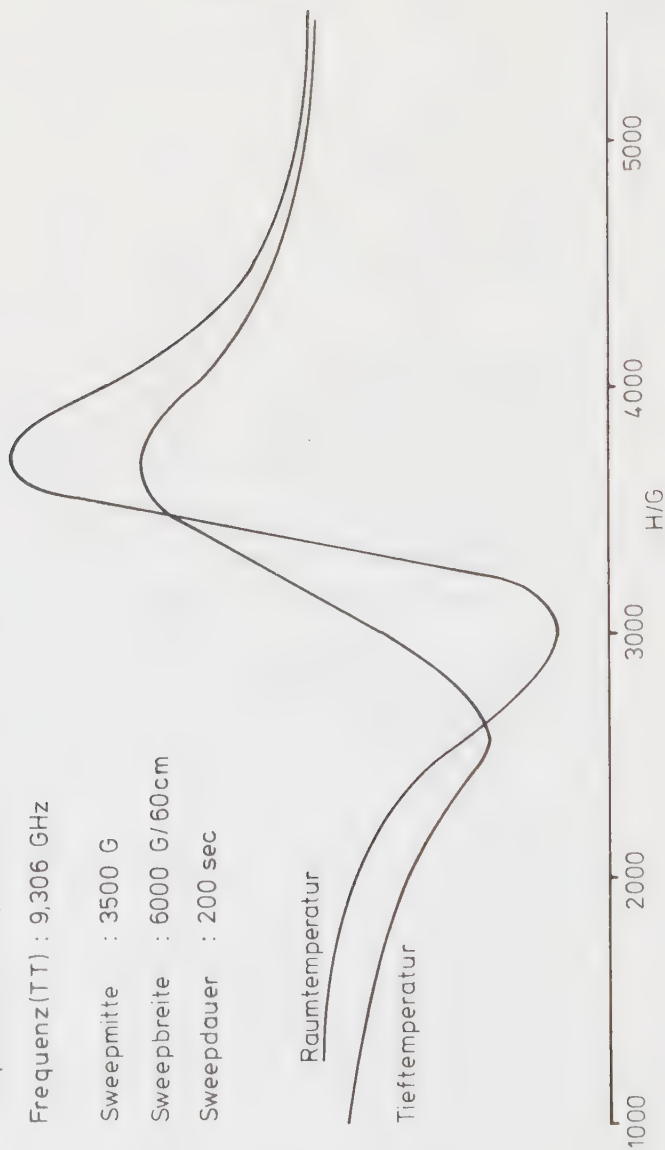


Abb. 42: ESR-Signal von $\beta\text{-PbO}_{1,43}$ bei Raum- und Stickstofftemperatur (77 K)

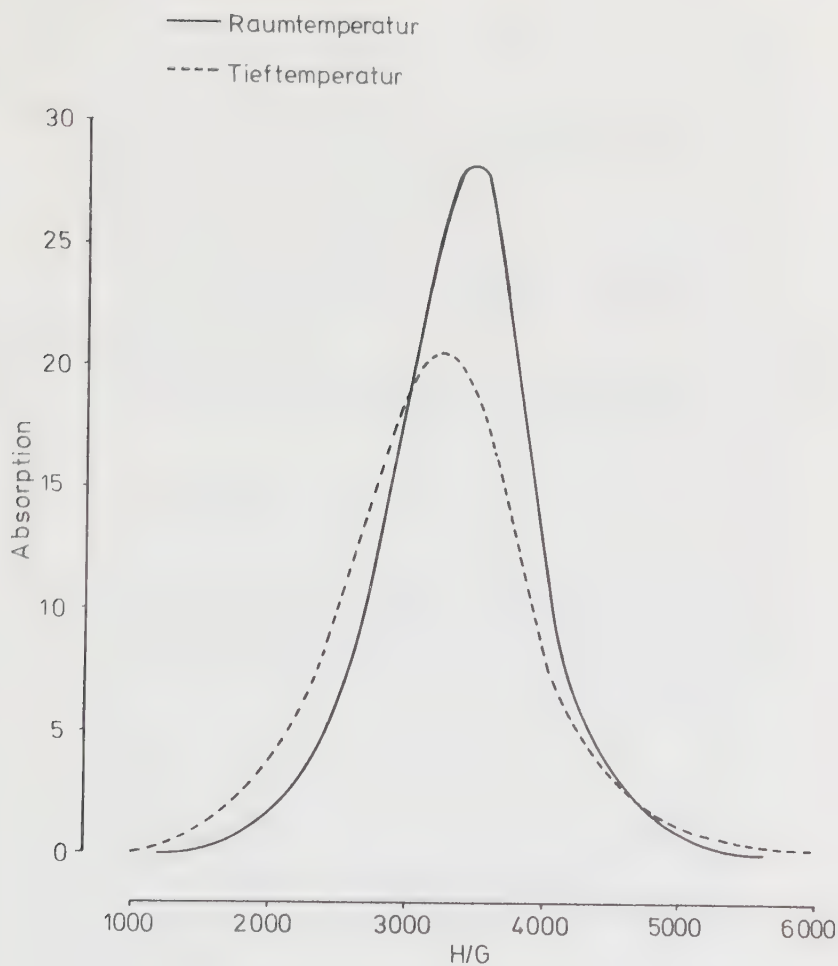


Abb. 43: Flächen unter den ESR-Signalen von $\beta\text{-PbO}_{1.43}$
bei Raum- und Stickstofftemperatur (77 K)

3) ESR - Untersuchungen an β - PbO_{2-x}

Der bei den Magnetmessungen gefundene schwache Paramagnetismus wird durch die ESR-Messungen bei Raumtemperatur bestätigt. Bei allen β - PbO_{2-x} -Proben ($0,0014 \leq x \leq 0,06$) tritt bei einem Magnetfeld von 3500 G und einer eingestrahlten Frequenz von 9,787 GHz eine starke Absorption auf; die durch zweimalige Integration erhaltenen Absorptionsintensitäten bestätigen die Zunahme der paramagnetischen Absorption mit steigendem x .

Die aus den Spektren berechneten g -Faktoren liegen bei 2,001, erreichen also den theoretischen Wert für ein freies Elektron sehr gut. Die wiederum breite Absorptionsbande ist mit der von β - PbO_x vergleichbar. Anzeichen von einer überdeckten Feinstruktur sind wie bei den β - PbO_x -Proben auch hier nicht vorhanden.

4) ESR - Untersuchungen an α - PbO_x

Der bei den magnetischen Messungen mit der Faraday-Waage ermittelte etwas schwächerere paramagnetische Effekt bei α - PbO_x -Proben gegenüber β - PbO_{2-x} -Proben wird hier durch die ESR-Messungen bestätigt. Trotz großer Substanzeinwaage ist das erhaltene Signal deutlich schwächer als bei den Messungen an den β - PbO_{2-x} -Proben.

Aus dem vergleichsweise noch etwas breiteren Signal ($\Delta H \approx 1000$ G) berechnet sich der g-Faktor zu 2,09.

5) ESR - Untersuchungen an δ - PbO_x

Für die Messungen an der neuen Bleioxid-Phase δ - PbO_x wurde trotz sehr großer Substanzmenge und Verstärkung nur ein äußerst schwach ausgeprägtes Signal beobachtet. Man kann also davon ausgehen, daß δ - PbO_x -Proben reinen Diamagnetismus aufweisen, wie dies bereits durch die magnetischen Messungen gefunden wurde.

Bei ESR-Messungen an den durch magnetische Messungen als diamagnetisch erkannten $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ -, $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ - sowie Pb_3O_4 -Proben trat erwartungsgemäß ebenfalls kein ESR-Signal auf.

XII. DISKUSSION DER MAGNETISCHEN UNTERSUCHUNGEN SOWIE DER ESR - MESSUNGEN

Mittels beider Methoden konnte nachgewiesen werden, daß in den unstöchiometrischen Bleioxid-Phasen paramagnetische Zentren vorhanden sind, wobei sich an $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ -Proben zeigte, daß der paramagnetische Anteil mit steigendem x zunimmt. Die pro Blei-Atom berechnete Anzahl der ungepaarten Elektronen steigt von etwa 0,003 bei einem x von 0,014 bis auf 0,066 bei einem x von 0,060. Für dieses Ergebnis, das insofern in Widerspruch zur Literatur steht, als daß dort alle Bleioxide als diamagnetische Substanzen beschrieben werden, gibt es mehrere Erklärungen:

1. Es besteht die Möglichkeit der Verunreinigung durch paramagnetische Substanzen. Diese Vermutung konnte jedoch durch zahlreiche Versuche eindeutig widerlegt werden.
2. Ein ähnlicher Effekt kann durch den Einbau diamagnetischer Fremdatome, bei denen jeweils ein Elektron an der Bindung nicht beteiligt wird, hervorgerufen werden. Ein solches Donor-Elektron kann leicht abgespalten werden und liegt als ungepaartes Elektron mit einem g -Faktor von zwei vor [61]. Hiergegen spricht unter anderem die sehr breite Bandenform des ESR-Sig-

nals, da bekanntlich Donor-Resonanzen besonders scharfe Signale ergeben [62]. Zudem sind die meisten Versuche, die die Frage nach eventuellen Verunreinigungen an paramagnetischen Substanzen verneinen, auch für solche Verunreinigungen aussagekräftig.

3. Die wahrscheinlichste Erklärung für den gemessenen schwachen Paramagnetismus ist das Besetzen von Anionenleerstellen durch Elektronen des Blei(II). In dem in Kapitel X beschriebenen Abbau von Sauerstoff in PbO_{2-x} -Proben entstehen Anionenleerstellen, die sich wie positive Ladungen verhalten und somit Elektronen aufnehmen können. Ein solches Elektron in einer dann quasi neutralen Anionenleerstelle wird als Farbzentrum (F - Zentrum) bezeichnet. Magnetische- und ESR-Messungen an bereits untersuchten Systemen, es eignen sich hierfür besonders die Alkali - Halogenide, ergaben, daß ein solches F - Zentrum einen Spinbeitrag besitzt, der dem eines relativ freien Elektrons entspricht [63].

Die Zunahme des paramagnetischen Effekts mit größer werdender Nichtstöchiometrie wird durch die erhöhte Anzahl von Anionenleerstellen und deren Besetzung mit ungepaarten Elektronen plausibel erklärt.

Interessanterweise ist weder durch magnetische Untersuchungen noch durch ESR-Messungen bei der neuen Bleioxidphase $\delta\text{-PbO}_{1,43}$ ein paramagnetischer Effekt zu beobachten. Diese nichtstöchiometrische Phase verhält sich wie die übrigen Bleioxide ($\text{PbO}_{\text{tetr.}}$, $\text{PbO}_{\text{orth.}}$, Pb_3O_4) rein diamagnetisch. Somit sind Magnet- bzw. ESR-Messungen im Vergleich zu allen anderen angewendeten Verfahren die aussagekräftigsten Untersuchungsmethoden bezüglich der Unterscheidung der beiden Bleioxidphasen gleicher Stöchiometrie ($\delta\text{-PbO}_x$, $\beta\text{-PbO}_x$).

XII. INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

1) Einleitung

Obwohl das Hauptanwendungsgebiet der IR-Spektroskopie im Bereich der organischen Chemie liegt, können auch in der anorganischen Festkörperchemie wichtige Ergebnisse gewonnen werden. Die Spektren von Festkörpern unterscheiden sich von denen "freier" Moleküle insofern, als die Auswahlregeln auch durch die Kristallsymmetrie bestimmt werden. Des weiteren können aufgrund der Eigenbewegung des Gitters (Translation und Torsion) zusätzliche Banden auftreten. Diese Gitterschwingungen liegen oftmals bei tiefen Wellenzahlen unterhalb 200 cm^{-1} , bei starker Absorption in diesem Bereich werden diese Gitterschwingungen als Oberschwingungen im Bereich von 600 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} beobachtet. Auch durch Wechselwirkung der Molekülschwingungen mit den niederfrequenten Gitterschwingungen können letztere den "gewöhnlichen" IR-Messungen zugänglich werden.

Eine Zusammenstellung von 52 Metalloxid-Spektren im Bereich von 700 cm^{-1} bis 240 cm^{-1} findet sich bei Mc.DEVITT und BAUN [64]. Besonders interessant für die

Untersuchungen an den Bleioxiden ist die Möglichkeit, aus IR-Spektren die Energiebänderabstände von Halbleitern als auch deren Temperaturabhängigkeit entnehmen zu können [65].

Die folgenden infrarotspektroskopischen Untersuchungen an den Bleioxiden wurden unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Hierzu wurden jeweils 2 mg Substanz mit 200 mg CsJ verrieben und zu einem Preßling verarbeitet (Preßdruck: 10 Tonnen). Diese Preßlinge wurden dann am Infrarot-Gitterspektrometer 225 der Firma Perkin-Elmer vermessen. Das Gerät besitzt ein Auflösungsvermögen von besser als $0,5 \text{ cm}^{-1}$ über den gesamten Wellenzahlenbereich, die Aufnahmezeit ist stufenlos zwischen 2 Minuten bis 100 Stunden einstellbar, als Strahlungsquelle dient ein Siliciumstab. Die Spaltweite ist zwischen 4μ und 12 mm einstellbar, die kürzeren Wellenlängen, die an den Echelette-Gittern zu unerwünschten Überlagerungen der monochromatischen Wellenlänge λ_1 mit höheren Ordnungen der Wellenlängen λ/n führen würden, werden im Bereich von 5000 bis 400 cm^{-1} durch ein KBr-Prisma, im Bereich von 450 bis 200 cm^{-1} durch ein Filter aus dem Strahlengang aussortiert. Für den Gesamtbereich sind zwei Echelette-Gitter mit 150 Linien/mm ($5000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$) bzw. 30 Linien/mm ($1000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) eingebaut.

2) IR - Untersuchungen an $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$

Die Ausgangssubstanz für die Oxidationsversuche in der HPTG zeigt zwei diskrete Banden im Bereich von 5000 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} (s. Abb. 44). Eine starke Bande hat ihr Maximum bei 305 cm^{-1} , die zweite, schwächere Bande liegt bei 450 cm^{-1} . Eine Absorptionskante ist in dem untersuchten Bereich nicht vorhanden; sie liegt nach KEEZER, BOWMANN und BECKER [66] bei $15330\text{ cm}^{-1} \approx 1,9\text{ eV}$, also im Gebiet des sichtbaren Lichts. Das Spektrum ist frei von Carbonatbanden (mögliche Verunreinigung aus dem Darstellungsverfahren).

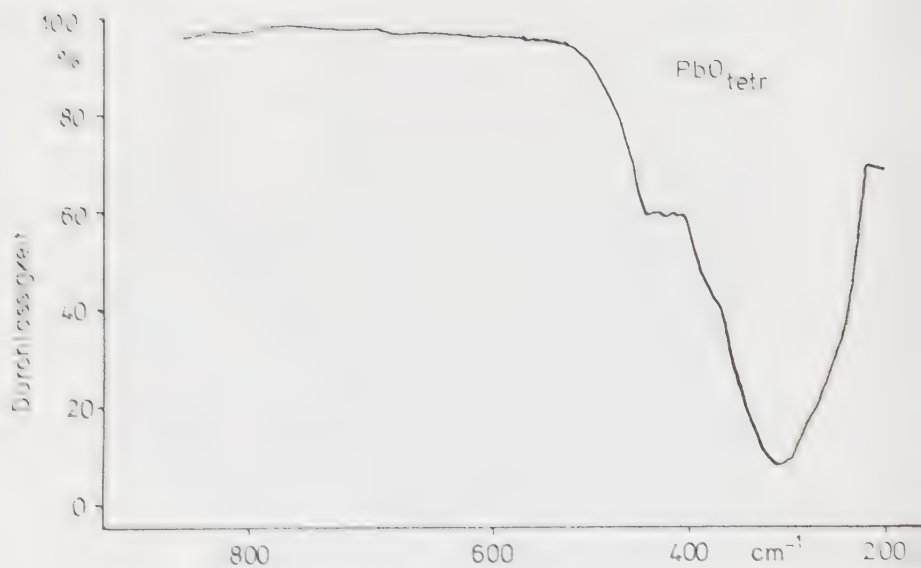


Abb. 44: IR - Spektrum von PbO_{tetr}.

3) IR - Untersuchungen an $\text{PbO}_{\text{orth.}}$

Von den drei $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ -Proben zeigen die beiden selbst dargestellten Proben im Bereich von 600 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} drei gut aufgelöste Banden ($500\text{ cm}^{-1}(\text{m})$; $355\text{ cm}^{-1}(\text{s})$; $290\text{ cm}^{-1}(\text{s})$), deren Lage mit Literaturwerten gut übereinstimmen [64]. Auch bei dieser Substanz liegt die Absorptionskante außerhalb des Meßbereichs (21540 cm^{-1} $\approx$ $2,67\text{ eV}$ [66]).

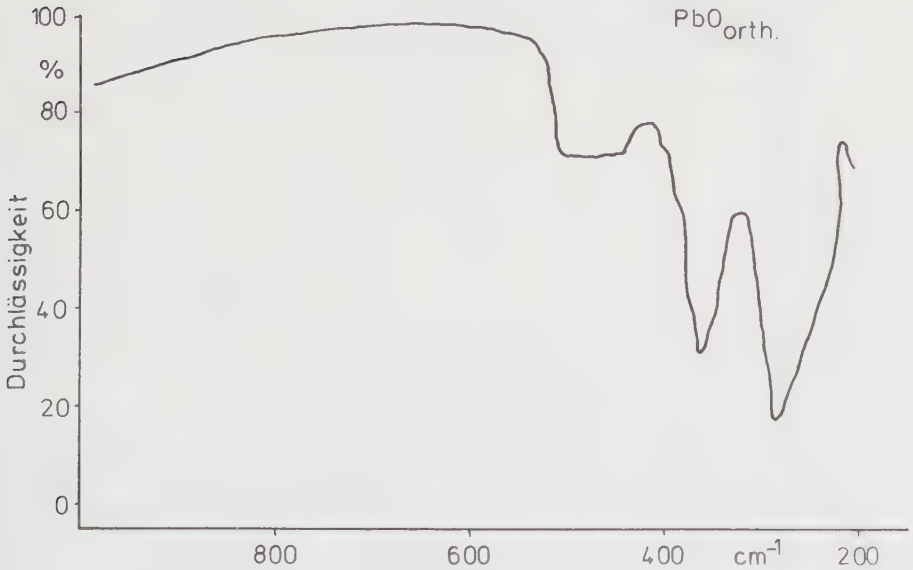


Abb. 45: IR - Spektrum von $\text{PbO}_{\text{orth.}}$

4) IR - Untersuchungen an Pb_3O_4

Die IR-Aufnahme wurde an einer Pb_3O_4 -Probe aus Druckversuch XVI angefertigt. Die Lage sowie die Intensitäten der Banden stimmen mit Literaturwerten [67] überein ($525\text{ cm}^{-1}(\text{s})$; $440\text{ cm}^{-1}(\text{s})$; $380\text{ cm}^{-1}(\text{s})$; $320\text{ cm}^{-1}(\text{s})$; $270\text{ cm}^{-1}(\text{m})$).

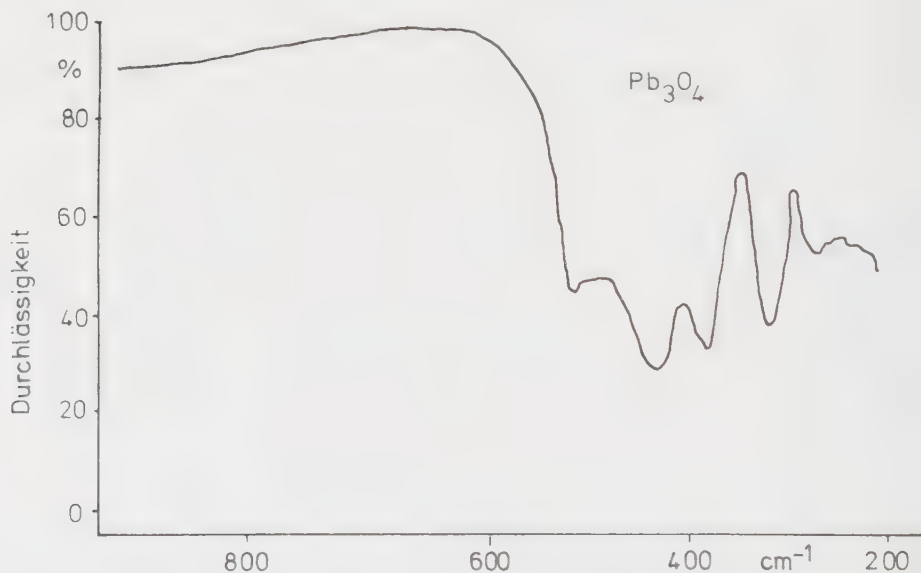


Abb. 46: IR - Spektrum von Pb_3O_4

5) IR - Untersuchungen an β - PbO_{2-x}

β - PbO_{2-x} ist ein elektronischer Leiter, wobei der metallischen Leitung gleichzeitig Halbleitereigenschaften gegenüberstehen [68]. Optische Absorptionsmessungen zeigen eine Kante bei etwa 2 eV, die durch den Übergang vom Valenzband in das Leitungsband hervorgerufen wird. Im IR - Bereich besitzt PbO_{2-x} wie bereits erwähnt [64] bis 200 cm^{-1} keine diskreten Absorptionsbanden. Die Frage, ob β - PbO_{2-x} ein metallischer Leiter oder ein stark dotierter Halbleiter (Pb im Überschuß) ist, konnte noch nicht endgültig geklärt werden [69,70].

6) IR - Untersuchungen an $\alpha\text{-PbO}_x$

$\alpha\text{-PbO}_{1,58}$ zeigt im Bereich von 600 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} sechs Banden, die teilweise sehr scharf verlaufen. Sie liegen bei $550\text{ cm}^{-1}(\text{s})$, $455\text{ cm}^{-1}(\text{s})$, $345\text{ cm}^{-1}(\text{s})$, $285\text{ cm}^{-1}(\text{w})$ und $260\text{ cm}^{-1}(\text{m})$. Eine Absorptionskante innerhalb des Meßbereichs tritt nicht auf.

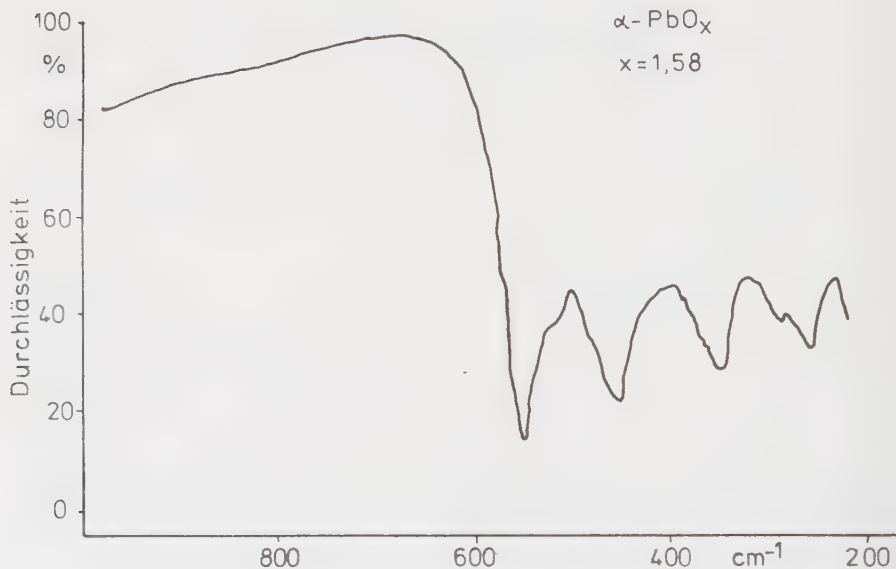


Abb. 47: IR - Spektrum von $\alpha\text{-PbO}_x$

7) IR - Untersuchungen an $\beta\text{-PbO}_x$

Die fünf diskreten Banden liegen bei ähnlichen Wellenlängen wie die von $\alpha\text{-PbO}_x$:

$550\text{ cm}^{-1}(\text{s})$, $450\text{ cm}^{-1}(\text{s})$, $345\text{ cm}^{-1}(\text{s})$, sowie $255\text{ cm}^{-1}(\text{w})$;

die fünfte Bande bei etwa 280 cm^{-1} ist als schwache

Schulter nur schwer zu erkennen.

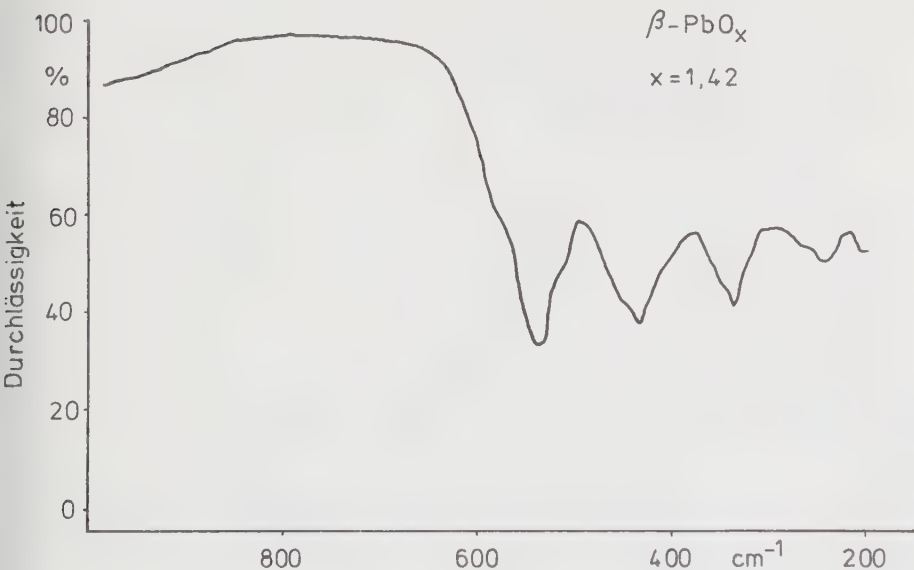


Abb. 48: IR - Spektrum von $\beta\text{-PbO}_x$

8) IR - Untersuchungen an $\delta\text{-PbO}_x$

Das IR-Spektrum von $\delta\text{-PbO}_x$ ($x = 1,43$) unterscheidet sich nur geringfügig durch die etwas verbreiterte Absorptionsbande bei $310\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ von den beiden zuvor genannten Bleioxidphasen. Somit eignet sich die IR-Spektroskopie nicht als Methode zur Unterscheidung der drei unstöchiometrischen Bleioxid-Phasen $\alpha\text{-PbO}_x$, $\beta\text{-PbO}_x$ und $\delta\text{-PbO}_x$. Die weiteren Banden liegen bei $535\text{ cm}^{-1}(\text{s})$, $425\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ sowie bei $255\text{ cm}^{-1}(\text{w})$ (s. Abb. 49). Die Absorptionsbande bei 280 cm^{-1} ist ebenfalls nur angedeutet.

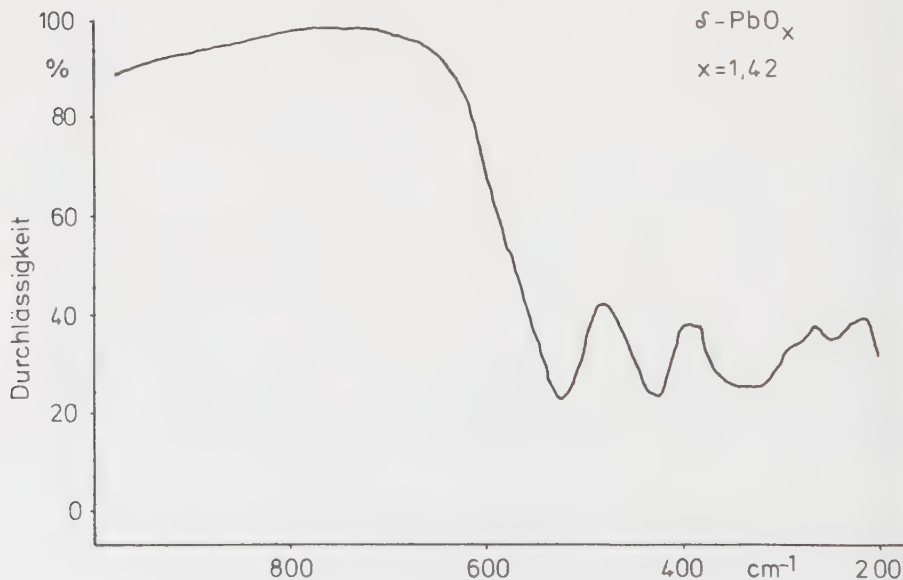


Abb. 49: IR-Spektrum von $\delta\text{-PbO}_x$

XIV. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

1) Entwicklung der HPTG

Ausgehend von dem im Grundkonzept vorhandenen Wägeautoklaven wurde eine HPTG - Anlage entwickelt, mit der thermogravimetrische Messungen bis 300 bar und 1300 K auch unter reaktiven Gasen durchführbar sind.

Durch den Einbau eines Spezial-Sinterkorund-Fensters konnten in der ersten Ausbaustufe Wägungen bei Drücken bis maximal 150 bar, unter Sauerstoff bis 100 bar durchgeführt werden. Gleichzeitig wurde durch eine Neukonzeption des Ofens dessen Maximaltemperatur von 800 K auf 1300 K gesteigert. Durch den bislang verwendeten Probenraum wurde die maximal mögliche Temperatur des Ofens jedoch auf 1000 K eingeschränkt. In Tests an einer extrem luftempfindlichen Substanz (KAgO) zeigte sich, daß diese Anlage die hohen Anforderungen gut erfüllt, sodaß der weitere Ausbau erfolgversprechend schien.

Mit den Erkenntnissen aus den vorhergegangenen Ausbauphasen gelang es, einen Saphir-Fensterkegel so in einen neu hergestellten Autoklavenkopf aus Nimonic 90 einzubauen, daß diese Anordnung hydrostatischen Drücken von

590 bar wiederholt standhielt. Somit steht ein neuer Autoklavenkopf zur Verfügung, der bei einem Sicherheitsfaktor von zwei einen maximalen Arbeitsdruck von 300 bar auch unter Sauerstoff erlaubt. Mit Hilfe eines neuen Probenraums aus einem für Sauerstoff auch bei hohen Temperaturen geeigneten austenitischen Stahl gelang es zudem, den Arbeits-Temperaturbereich noch einmal zu erweitern, sodaß die Anlage nun für Untersuchungen bis 300 bar bei einer maximalen Probertemperatur von 1000 K geeignet ist.

Für diese nun möglichen extremen Belastungen wurden getrennte Sicherheitsschaltungen sowohl für den Druck- als auch für den Temperaturbereich konzipiert, die bei ungewollten Störungen während des Versuchs sowie beim Überschreiten der erlaubten Maximalparameter die Anlage automatisch abschalten.

Mit dieser Anlage sollten Messungen bei beliebigen, während der Versuche konstantbleibenden Drücken möglich sein. Hierzu wurde an die HPTG ein pneumatisches Stellventil mit einem k_v -Wert von 0,000001 angeschlossen. Durch Entwicklung und optimale Anpassung der notwendigen elektrisch-pneumatischen Regeleinheit an den Positioner des Regelventils gelang es, den jeweils gewünschten Arbeitsdruck auch bei schnellen Temperaturänderungen auf

besser als $\pm 0,1$ bar konstant zu halten.

Es steht somit eine HPTG - Anlage zur Verfügung, mit der heterogene Festkörperreaktionen mit aggressiven bzw. reaktiven Gasen, insbesondere Sauerstoff, thermogravimetrisch untersucht werden können. Der Betriebsdruck (maximal 300 bar) kann während der Versuche auf mindestens 1 % konstant gehalten werden; die maximale Betriebstemperatur beträgt 1300 K. Die Meßgrößen werden mit einem Sechskanalschreiber registriert. Aufgrund der weitgehenden Automatisierung und der Sicherheitsschaltungen, die den Versuchsablauf kontrollieren, ist diese Apparatur für Routinemessungen sowohl im präparativen als auch im analytischen Maßstab einsetzbar [71].

2) Untersuchungen mit der HPTG am System

Blei - Sauerstoff

Wie bereits die umfangreiche und zum Teil auch sehr widersprüchliche Literatur zum System Pb - O vermuten läßt, stellt dieses sich als äußerst komplex dar. Einige besonders interessierende Fragen konnten aber durch die erstmals durchgeführten thermogravimetrischen Untersuchungen unter Sauerstoffdruck bis 250 bar in der HPTG als auch unter 1 bar O_2 in der DTA/TG geklärt werden.

Tetragonales PbO wurde bei Sauerstoffdrücken von 5 bar bis 200 bar bei einer Aufheizrate von 4 K/min in der HPTG thermogravimetrisch untersucht. Die bei einer definierten Temperatur beginnende Oxidation verlief in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck innerhalb einer halben Stunde (200 bar) bzw. in 12 Stunden (7 bar) stufenlos bis zu einem schwarzen $\alpha\text{-PbO}_x$ mit $x = 1,58$.

Trägt man die jeweilige Reaktionstemperatur reziprok gegen $\log p_{O_2}$ auf, so erhält man im Bereich von 200 bar bis 10 bar eine Gerade, aus der die Einstellparameter für die Präparation bei beliebigen Sauerstoffdrücken entnommen werden können. Die stufenlose Gewichtszunahme bei der Oxidation zu $\alpha\text{-PbO}_x$ zeigt, daß die Reaktion nicht über Pb_3O_4 als stabile Zwischenstufe verläuft;

dies wird durch ergänzende HPTG-Versuche eindeutig belegt.

In einer weiteren HPTG-Versuchsserie gelang es, unter Sauerstoffdruck (200 bis 250 bar) auch $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ zu $\alpha\text{-PbO}_x$ aufzuoxidierten. Diese Reaktion ist jedoch nur bei hohen Sauerstoffdrücken erfolgreich durchführbar; selbst bei 250 bar Sauerstoffdruck benötigt diese Oxidation bis zur Vollständigkeit ca. 20 Stunden. Eine definierte Reaktionstemperatur kann aufgrund dieser Trägheit im Gegensatz zu $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ nicht angegeben werden.

Zur Frage nach der Stabilität bei verschiedenen Sauerstoffdrücken wurde der Abbau von $\alpha\text{-PbO}_x$ bei 100 bar bis 1 bar O_2 untersucht. Hierzu wurden $\alpha\text{-PbO}_x$ -Proben mit 2 K/min unter verschiedenen Sauerstoffdrücken aufgeheizt. Die jeweilige Zersetzung verläuft nicht kontinuierlich, sondern es zeigt sich eine eindeutige Zwischenstufe; das Endprodukt des Abbaus ist jedoch immer Pb_3O_4 . Trägt man für die Reaktion



die jeweilige Zersetzungstemperatur reziprok gegen $\log p_{\text{O}_2}$ auf, so erhält man eine Gerade, aus der sich die thermodynamischen Daten für obige Reaktion in erster

Näherung ermitteln lassen:

$$\Delta H^{\circ} = 93,9 \text{ kJ/mol O}_2; \Delta S^{\circ} = 158,6 \text{ J/grd.} \cdot \text{mol O}_2$$

Mit diesen Werten und der Kenntnis der freien Bildungsenthalpie von $\text{PbO}_{1,33}$ (-206 kJ/mol) ist es möglich, die freie Bildungsenthalpie von $\alpha\text{-PbO}_x$ abzuschätzen:

$$\Delta G_f^{\circ} \text{ PbO}_{1,58} \approx -50 \text{ kcal} \approx -212 \text{ kJ/mol}$$

Ziel der nachfolgenden Untersuchungen war es, das in der TG-Kurve bei der Zersetzung von $\alpha\text{-PbO}_x$ zu Pb_3O_4 beobachtete Zwischenprodukt rein darzustellen. Die Gewichtskurven unter Sauerstoffdruck zeigen jedoch, daß das als $\delta\text{-PbO}_x$ bezeichnete Zwischenprodukt bei der Zersetzungstemperatur des $\alpha\text{-PbO}_x$ bereits nicht mehr stabil ist. Die Darstellung von $\delta\text{-PbO}_x$ gelang schließlich in einer schnellen Reaktion bei $T = 730 \text{ K}$ und $P = 5 \text{ bar O}_2$ aus $\alpha\text{-PbO}_x$. Es liegt als ziegelrotes PbO_x mit $x = 1,42$ bis $1,44$ vor. Die Röntgenreflexe unterscheiden sich charakteristisch von denen des Ausgangsproduktes ($\alpha\text{-PbO}_x$). Ferner ist auch die röntgenographische Unterscheidung zu dem hellbraunen $\beta\text{-PbO}_x$ gleicher Stöchiometrie recht gut möglich. Hiernach existieren zwischen Pb_3O_4 und $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ drei Bleioxid-Phasen: Ein schwarzes $\alpha\text{-PbO}_x$ mit der oberen Phasengrenze $x = 1,58$, ein hellbraunes $\beta\text{-PbO}_x$, dessen obere Phasengrenze bei $x = 1,5$ und dessen untere Grenze bei

$x = 1,42$ liegt, sowie ein weiteres, ziegelrotes PbO_x mit $x = 1,42$, das als $\delta\text{-PbO}_x$ bezeichnet wurde. Als ergänzender Beweis für die Existenz dieser dritten Bleioxid-Phase wurden magnetische Messungen mit der im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgebauten magnetischen Waage durchgeführt. Diese nach dem Faraday-Prinzip arbeitende Waage erlaubt Suszeptibilitätsmessungen in einem Temperaturbereich von 80 K bis 880 K. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich überraschenderweise, daß bei PbO_{2-x} -, $\alpha\text{-PbO}_x$ - sowie $\beta\text{-PbO}_x$ -Proben dem Diamagnetismus ein schwacher Paramagnetismus überlagert ist. Bei $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ -Proben ($0,014 \leq x \leq 0,06$) nimmt mit größer werdendem x der paramagnetische Effekt zu. Die Anzahl der berechneten ungepaarten Elektronen steigt hierbei von 0,003 auf etwa 0,07 Elektronen pro Blei-Atom. Das Vorliegen von paramagnetischen Zentren sowie deren Abhängigkeit von der Stöchiometrie konnte an den Verbindungen durch ESR-Messungen eindeutig bestätigt werden.

Eine Erklärung für diesen Magnetismus, der nicht auf Verunreinigungen durch Fremdatome zurückzuführen ist, wäre die Besetzung von Anionenleerstellen in den unstöchiometrischen Verbindungen durch einzelne Elektronen von Blei(II). Ein solches Elektron, das an eine

Anionenleerstelle gebunden ist, bezeichnet man als F - Zentrum und es besitzt einen Spinbeitrag, der dem eines relativ freien ungepaarten Elektrons entspricht. Eine detailliertere Aussage wäre beim augenblicklichen Stand der Forschung spekulativ, erst Einkristalluntersuchungen könnten hierfür gesicherte Ergebnisse liefern.

Interessanterweise ist der temperaturabhängige paramagnetische Effekt bei reinen δ - PbO_x -Proben nicht zu beobachten, sodaß dessen Unterscheidung von den beiden Bleioxid-Phasen α - PbO_x und β - PbO_x mittels der Magnetwaage bzw. durch ESR-Messungen eindeutig zu treffen ist.

In der nachfolgenden Abbildung 50 sind nunmehr die mit Sicherheit bekannten Bleioxide mit ihren Phasenbreiten nochmals schematisch angegeben.

Abb. 51 zeigt das thermische Verhalten dieser Phasen unter einem bar O_2 (dünne Linien) und unter erhöhten O_2 -Drücken (starke Linien). Die ΔG -Werte sind in Joule-Einheiten angegeben und beziehen sich auf die jeweiligen darüberstehenden Formeleinheiten im Diagramm.

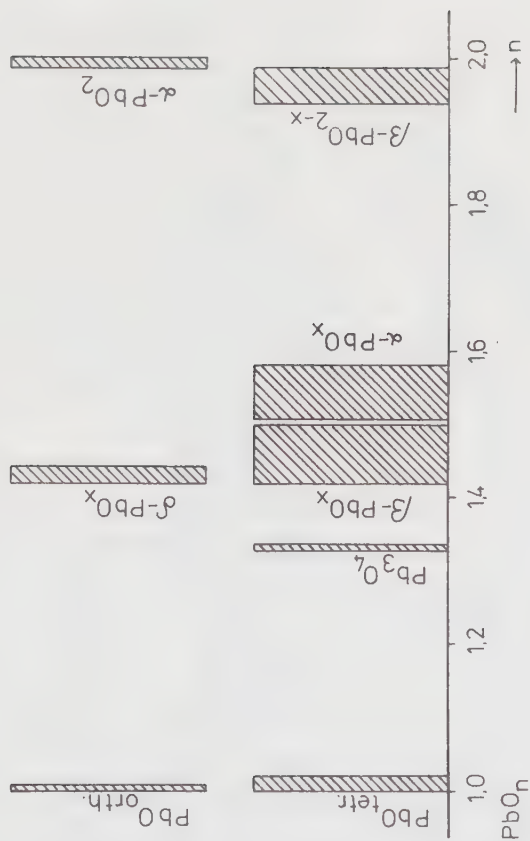


Abb. 50: Zusammensetzung und Homogenitätsbereiche der Bleioxide

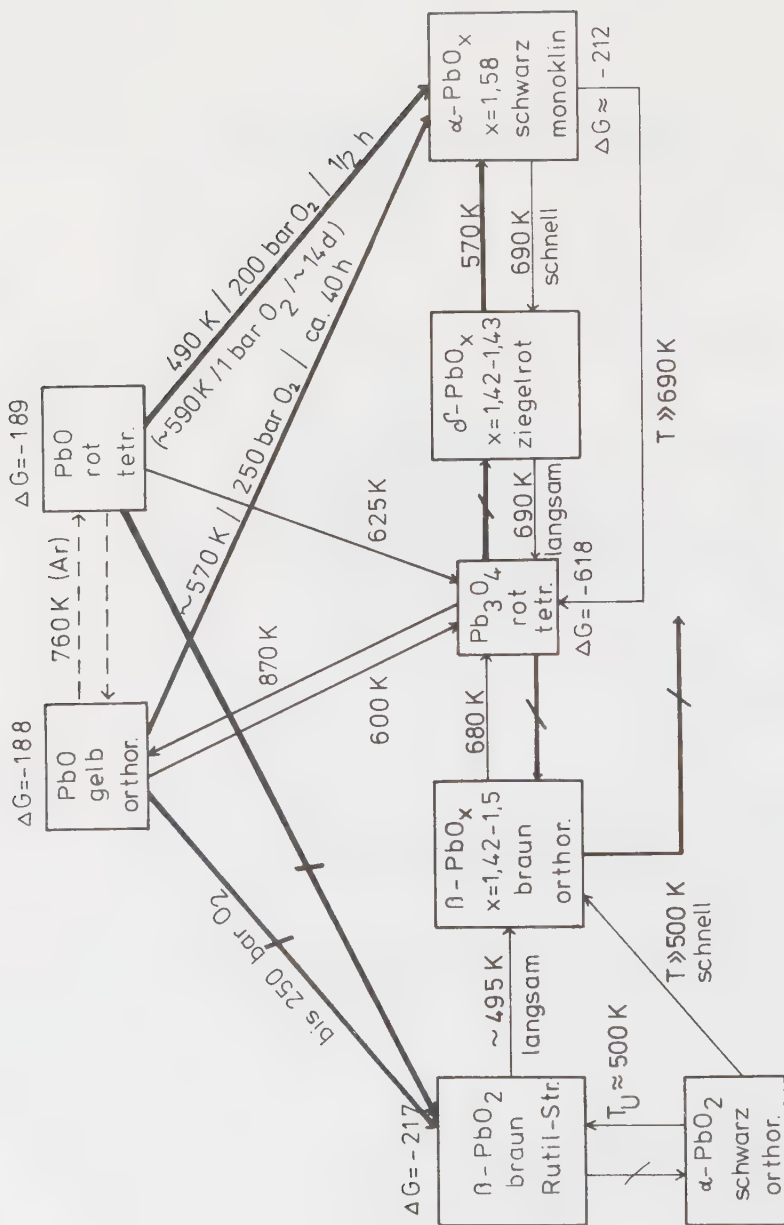


Abb. 51: Das thermische Verhalten der Bleioxide unter Sauerstoff

Erläuterungen zur Abb. 51

Wie aus dem Diagramm ersichtlich, ist es möglich, reaktives $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ unter 1 bar O_2 in einer langsamen Reaktion unterhalb 625 K zu $\alpha\text{-PbO}_x$ aufzuoxidieren. Nach etwa 14 Tagen wurde ein schwarzes $\alpha\text{-PbO}_x$ mit $x = 1,53$ erhalten. Unter Sauerstoffdruck (200 bar) gelang es, die Reaktionszeit trotz tieferer Temperatur (490 K) auf eine halbe Stunde zu verkürzen. Die Reaktion verläuft direkt zu $\alpha\text{-PbO}_x$ und nicht über Pb_3O_4 als Zwischenstufe. Das Endprodukt ist ein schwarzes $\alpha\text{-PbO}_x$ mit $x = 1,58$). Im Gegensatz zu $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ ist es unter 1 bar O_2 nicht möglich, $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ zu $\alpha\text{-PbO}_x$ zu oxidieren. Es gelingt jedoch, diese Reaktion unter Sauerstoffdruck (250 bar) in einer vergleichsweise trägen Reaktion (ca. 40 Stunden) durchzuführen, wobei auch hier aufgrund der tiefen Temperatur (ca. 570 K) sich noch keine Pb_3O_4 -Keime bilden. Bei Temperaturen oberhalb 625 K bildet sich sowohl aus $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ als auch aus $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ in einer schnellen Reaktion unabhängig vom Sauerstoffdruck (1 bar bis 250 bar) Pb_3O_4 . Nach Erreichen von Pb_3O_4 ist es nicht möglich, unter den gegebenen Versuchsbedingungen (maximaler Sauerstoffdruck: 300 bar) dieses zu einem höheren Bleioxid zu oxidieren, was auf erhebliche kinetische Barrieren, die offenbar strukturbedingt sind, hinweist.

In einer möglichst schnellen Reaktion gelingt es, $\alpha\text{-PbO}_x$ zu einem ziegelroten $\delta\text{-PbO}_x$ ($x = 1,42 - 1,44$) abzubauen. Diese neue Bleioxid-Phase ist bei den Darstellungsbedingungen (z.B. 5 bar O_2 ; 730 K) nur deshalb zu erreichen, weil die Keimbildungsgeschwindigkeit von Pb_3O_4 noch sehr gering ist. Bei längerem Tempern unter diesen Bedingungen zersetzt sich $\delta\text{-PbO}_x$ weiter zu Pb_3O_4 . Diese neue $\delta\text{-PbO}_x$ -Phase läßt sich unter Sauerstoffdruck zu dem schwarzen $\alpha\text{-PbO}_x$ zurückoxidieren.

Hellbraunes $\beta\text{-PbO}_{1,42}$ wird aus der Zersetzung von $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ erhalten. Diese unter 1 bar O_2 bis 680 K stabile Phase kann unter Sauerstoffdruck bis zu einem dunkelbraunen $\beta\text{-PbO}_{1,5}$ oxidiert werden. Eine weitergehende Oxidation zu $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ ist jedoch nicht möglich. Desweiteren gelingt es, $\beta\text{-PbO}_x$ aus $\alpha\text{-PbO}_2$ darzustellen. Während $\alpha\text{-PbO}_2$ sich bereits unter Normaldruck und etwa 500 K zu $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ umwandeln läßt, gelangt man von $\beta\text{-PbO}_{2-x}$ nur unter hohem Druck (13 kbar) bei etwa 570 K zu $\alpha\text{-PbO}_2$ [72].

Es gelingt unter den angewendeten Versuchsbedingungen (250 bar O_2 -Druck; 298 bis 1000 K) nicht, $\text{PbO}_{\text{orth.}}$ bzw. $\text{PbO}_{\text{tetr.}}$ zu einer reinen Blei(IV)-oxid-Verbindung ($\alpha\text{-PbO}_2$ bzw. $\beta\text{-PbO}_{2-x}$) aufzuoxidieren.

XV. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. BRILL, Z. anorg. chem. 45, 275 (1905)
- [2] H. HONDA, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., Ser.I,
4 (97), 2610 (1915)
- [3] Th. GAST, Vac. Microbalance Tech. 3, 45 (1962)
- [4] E. ROBENS, Arch. Tech. Mess. ATM-Abschnitt
V 1285, 45 (1968)
- [5] H. SABROWSKY u. H.G. DECKERT, Chem.- Ing.- Tech.
50 (3), 217 (1978)
- [6] H. DEBRAY, Compt. rend. Paris 96, 813 (1878)
- [7] A. BARONI, Gazz. Chim. Ital. 63, 387 (1939)
- [8] G.L. CLARKE u. R. ROWAN, J. Amer. Chem. Soc. 63,
1305 (1941)
- [9] C.B. HOLTERMANN u. P. LAFFITTE, Compt. rend.
Paris 204, 1313 (1937)
- [10] M. LE BLANC u. E. ERBIUS, Z. Phys. Chem. A 160,
69 (1932)
- [11] J.S. ANDERSON u. M. STERNS, J. Inorg. Nucl. Chem.
11, 272 (1959)
- [12] A. BYSTRÖM, Arkiv Kemi. Min. Geol. 20A, No. 11,
1 (1945)
- [13] J. BOUVAIST u. D. WEIGEL, Acta Cryst. A26, 501 (1970)
- [14] R.T. ANGSTADT, C.J. VENUTO u. P. RUETSCHI, J.
J. Electrochem. Soc. 109, 117 (1962)

- [15] I. KATZ, Ann. Chim. 5, 5 (1950)
- [16] E.M. OTTO, J. Electrochem. Soc. 113 (5), 525 (1966)
- [17] W. NERNST u. E.H. RIESENFELD, Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (2), 2086 (1903)
- [18] C. DUVAL, Inorganic Thermogravimetric Analysis, 2. Auflage, New York 1963, Elsevier Publishing Comp.
- [19] G. TAMMANN, Aggregatzustände, Leipzig (1922)
- [20] P.W. BRIDGMANN, The Physics of High Pressures, 2. Auflage, London 1949
- [21] F. SIMON, Handb. Physik, Bd. 10, Berlin 1926
- [22] J.W. MCBAIN u. G.T. BRITTON, J. Am. Chem. Soc. 52, 2198 (1930)
- [23] W.M. JONES u. R.E. EVANS, Trans Faraday Soc. 62, 1596 (1966)
- [24] P.K. FROLICH u. A. WHITE, Ind. Eng. Chem. 22, 1058 (1930)
- [25] A. CZAPLINSKY u. E. ZIELINSKI, Premysl.- Chem. 37, 640 (1953)
- [26] J. van der SOMMEN, P. ZWIETERING, B.J.M. EILLEBRECHT u. D.M. van KREVELEN, Fuel 34, 444 (1955)
- [27] A. MICHELS, Ann. Physik 73, 577 (1924)
- [28] P.G. MENON, Advances in High Pressure Research 3, 313 (1969)
- [29] B. BOEHLEN u. A. GUYER, Helv. Chim. Acta 47, 1815 (1964)

- [30] E. ROBENS u. G. WALTER, CZ - Chemie - Technik 3,
127 (1972)
- [31] J. FISCHER, J. SPECOVIVS u. G.H. FINDENECC,
Chem.- Ing.- Tech. 50 (1), 41 (1978)
- [32] J. SPECOVIVS u. G.H. FINDENECC, Ber. Bunsenges.
Phys. Chem. 23, 174 (1978)
- [33] Th. GAST, Vac. Microbalance Tech. 6, 59 (1966)
- [34] Fa. SARTORIUS, Chemie-Anlagen Verfahren 8, 66
(1971)
- [35] H. SABROWSKY u. H.G. DECKERT, Diplomarbeit
H.G. Deckert, Bochum 1977
- [36] H. SABROWSKY u. R. HOPPE, Z. anorg. allg. Chem.
358, 241 (1968)
- [37] A D - Merchblatt B 1, Abs. 5 (1)
- [38] Structure Reports 13, 171 (1950)
- [39] N.J. MOORE u. L. PAULING, J. Amer. Chem. Soc. 63,
1392 (1941)
- [40] E. EBERIVS u. M. LE BLANC, Z. anal. Chem. 89, 81
(1952)
- [41] W. KWESTROO u. A. HUIZING, J. Inorg. Nucl. Chem.
27, 1951 (1965)
- [42] R.C. HUGHES, J. Electrochem. Soc. 101, 267 (1954)
- [43] W. KWESTROO, J. DE JONGE u. P.H.G.M. VROMANS,
J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 39 (1967)

- [44] Structure Reports 11, 236 (1947)
- [45] B. REUTER, Anorg. Chem. 71 (3), (1959)
- [46] O. KUBASCHEWSKI u. E.LL. EVANS, Metallurgical
Thermochemistry, Oxford 1953, Pergamonn Press
- [47] M. Le BLANC u. E. EBERIUS, Z. Phys. Chem. A 160,
69 (1932)
- [48] G.L. CLARKE u. W.P. TYLER, J. Amer. Chem. Soc. 61,
58 (1939)
- [49] W.B. WHITE u. R. ROY, J. Am. Ceram. Soc. 47 (5),
242 (1964)
- [50] M.I. GILLIBRAND u. B. HALLIWELL, J. Inorg. Nucl.
Chem. 34, 1143 (1972)
- [51] E. PASCHALIS u. A. WEISS, Theor. Chim. Acta 13,
381 (1969)
- [52] W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 246, 347 (1941)
- [53] LANDOLT - BÖRNSTEIN, 6. Aufl., Bd 2, Tl.10, S.42
(1967)
- [54] A. PACAULT u. P. SOUCHAY, Bull. Soc. Chim. France
16 (5), 377 (1949)
- [55] F. ZANDEELESCHI, Attil. Ist. Venezia 2, 205 (1951)
- [56] S. MEYER, Annalen d. Physik 305, 237 (1899)
- [57] E.H. WILLIAMS, Phys. Rev. 23 (2), 167 (1926)
- [58] P. CURIE, Ann. Chim. Phys. 5, 289 (1895)
- [59] P. WEISS, J. Phys. 6, 661 (1907)

- [60] J.W. ORTON, Electron parametric Resonance, London 1968, Pitman Press
- [61] K. UNGER, Festkörperphysik, Leipzig 1979, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G., S. 205 - 208
- [62] G.W. LUDWIG u. H.H. WOODBURY, Solid State Phys. 13, 223 (1962)
- [63] N.W. GREENWOOD, Ionenkristalle, Gitterdefekte und nichtstöchiometrische Verbindungen, Weinheim 1973, Verlag Chemie, S. 162 - 166
- [64] N.T. McDEVITT u. W.L. BAUN, Spectrochim. Acta 20, 799 (1964)
- [65] F. OSWALD, Z. Naturforschung 10a, 927 (1955)
- [66] R.C. KEEZER, D.L. BOWMANN u. J.H. BECKER, J. Appl. Phys. 39 (4), 2062 (1968)
- [67] S. MEYER, Ann. Physik Chem. 69, 236 (1899)
- [68] F. OEHME, Z. Naturforschung 14b, 779 (1959)
- [69] W. MEYER, Z. Elektrochem. 50, 274 (1944)
- [70] F. LAPPE, J. Phys. Chem. Solids 23, 1563 (1962)
- [71] H. SABROWSKY u. H.G. DECKERT, Chem.- Ing.- Tech. 51 (9), 880 (1979)
- [72] W.B. WHITE, F. DACHILLE u. R. ROY, J. Am. Ceram. Soc. 44, 170 (1961)

L E B E N S L A U F

4. September 1949	geboren in Neviges Eltern: Hans und Hildegard Deckert, geb. Menkel
1956 - 1960	Besuch der evgl. Volksschule Burgfeld in Neviges
1960 - 1964	Besuch des städt. neuspr. Gymnasiums in Langenberg
1964 - 1969	Besuch des städt. naturw. Carl-Duisberg Gymnasiums in Wuppertal
Juni 1969	Reifeprüfung
1. Juli 1969 -	Wehrdienst
31. Dezember 1970	
Wintersemester 1970/71	Beginn des Chemie-Studiums an der Ruhr-Universität Bochum
Oktober 1972	Diplom-Vorexamen
Wintersemester 1974/75	Vertiefungsausbildung im Fach Analytik
April 1976	Diplom-Hauptprüfung
Juni 1976-Juni 1977	Diplomarbeit
Ab Juli 1978	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum
Juli 1977 bis September 1980	Anfertigung der vorliegenden Disser- tation

Druck: D. Gräbner, 8602 Altendorf - Tel. 09545/8791